ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

3

МАРТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон В 7-00-13, доб. 15

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Подписано к печати 25/III-1960 г. Т-03356 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. 6
Печ. л. 16,44+1 вкл. Уч.-изд 19,1 Тираж 3250 Заказ 3025

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

В. Т. БЫКОВ, Л. Б. НЕПОМНЯЩИЙ и В. Н. СУШИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ

В последнее время для изучения областей неоднородности веществ применяется рассеяние рентгеновских лучей в области малых углов — метод РМУ. Исследуемые размеры областей неоднородности, определяемые этим методом, лежат обычно в пределах от 10 до 3000 Å. В монографии Гинье [1] и обзорной статье Порай-Кошица [2] подробно перечислены области применения данного метода. Целью настоящей работы было выяснение применимости РМУ для исследования природных сорбентов Дальнего Востока, ранее охарактеризованных различными сорбционными методами [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

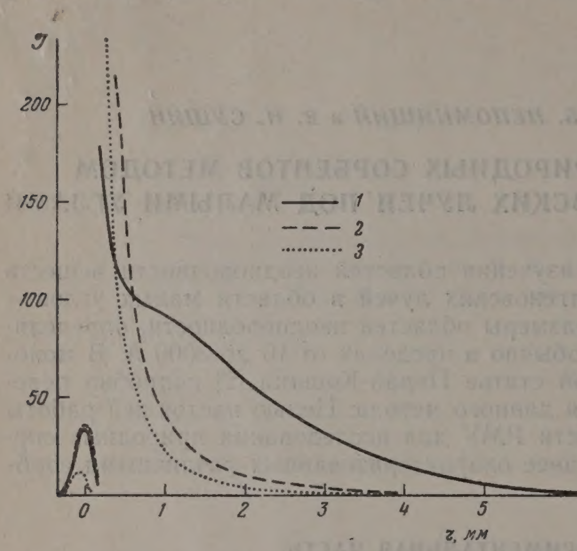
Для исследования были взяты крупнопористый силикагель КСК и два порошкообразных образца приморских суйфунитов — пробы 55 и 223, обладающих достаточно высокими сорбционными свойствами.

Образцы снимались на рамочной камере, описанной Кратки [4]. В процессе работы использовалось медное излучение CuK_α, $\lambda = 1{,}54$ Å, монохроматизация которого осуществлялась отражением от монокристалла пентаэритрита. Съемка проводилась при режиме 40 *kW* и 15 *mA*. Узкий пучок рентгеновских лучей (0,1 *мм*) после рамочной камеры направлялся в вакуумную приставку, где помещались образец и пленка. Расстояние от пленки до образца составляло 195 *мм*. Кювета с порошкообразным образцом, помещенным между двумя слюдяными окошками (толщина образца 0,3—0,4 *мм*), вставлялась на шлифе в вакуумную приставку. Рентгеновская пленка также крепилась на шлифе. Первичный пучок рентгеновских лучей частично поглощался ловушкой, в качестве которой служила медная фольга толщиной 0,25 *мм*. След первичного пучка на пленке облегчал фотометрирование и настройку камеры и позволял предельно близко подойти к первичному пучку, так что минимальный угол составлял 2,82′.

Время экспозиции колебалось от 4 до 8 час. в зависимости от плотности и толщины исследуемого образца. Рентгенограммы фотометрировались на визуальном микрофотометре МФ-2. В работе применялась рентгеновская пленка «Agfa».

Результаты измерений. На фиг. 1 представлены микрофотометрические кривые интенсивности рассеяния исследуемых образцов I в функции расстояния от первичного пучка на пленке r. Расчет рентгенограмм производился методом касательных [5]. Графически вводилась коллимационная поправка на высоту щели. Исправленные кривые рассчитывались с учетом поправки на ширину щели [6]. По наклону касательных к кривым ($\lg I$, r^2) определялись радиусы инерции областей неоднородности. Отрезки, отсекаемые касательными на оси ординат, использовались для определения относительного содержания фракций полученных размеров.

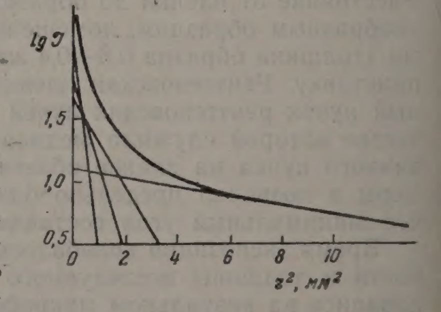
Рентгенограмма КСК характерна наличием неявно выраженного максимума, положение которого определялось по методу, описанному в работе [6]. Как было показано [7], появление интерференционного максимума можно объяснить наличием плотной упаковки областей неоднородностей, радиуса R при значении $kR = 2{,}25 \div 2{,}5$, где $k = 2\pi\varphi/\lambda$, что соответствовало для КСК $R = 69{,}5 \div 77{,}5$ Å. Принимая во внимание высокую пористость силикагеля, равную 69,5%, можно предположить, что появление максимума вызвано плотной упаковкой пор данных размеров.



Фиг. 1. Микрофотометрические кривые интенсивности рассеяния (I, r) образцов: 1 — КСК; 2—223; 3 — 55

Метод касательных, примененный к хвосту графика ($\lg I$, r^2), позволил определить, ввиду почти прямолинейной зависимости, лишь один радиус инерции R, равный 29 Å, что соответствовало радиусу поры (частицы) 37 Å. Согласно [8], разница в значениях R, подсчитанных по максимуму и «хвосту» логарифмической кривой интенсивности, объясняется наличием частиц (пор) различных размеров; в таких случаях рекомендуется производить расчет по максимуму.

В результате анализа микрофотометрических кривых образцов 55 и 223 можно предположить, что рассеяние рентгеновских лучей в области малых углов вызвано наличием рыхлой упаковки областей неоднородности (газовый тип по Дебаю) [9]. На фиг. 2 показан ход расчета методом касательных кривой ($\lg I$, r^2) образца 223. Результаты подсчета радиусов инерции исследуемых образцов приведены в табл. 1



Фиг. 2. Расчет методом касательных кривой интенсивности рассеяния ($\lg I$, r^2) образца 223

Определение удельной поверхности. Согласно теории [1, 2], рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами обусловлено разностью электронных плотностей частицы и среды. Это затрудняет интерпретацию рентгенограмм, т. е. не позволяет сделать вывод об истинной природе рассеивающих областей (поры или частицы). Чтобы решить этот вопрос, применяются дополнительные исследования изучаемых образцов. Так, например, известна работа [8], когда микропористые стекла обрабатывались щелочью, а по рентгенограммам наблюдалось увеличение размеров рассеивающих областей, что приводило авторов к однозначному заключению, что рассеяние вызвано порами.

Сорбционные измерения также позволяют до некоторой степени провести анализ относительно истинной природы рассеивающих областей и сопоставить результаты измерений, полученные двумя неза-

Таблица 1

Образец	Радиусы областей неоднородности в Å и относительное содержание их в % по числу частиц, полученные методом касательных									
	Å	%	Å	%	Å	%	Å	%	Å	%
Силикагель крупнопористый КСК	37	100	77,5*	100	—	—	—	—	—	—
Проба 55	17,3	90,6	71,2	7,25	121	1,63	214	0,410	256	0,11
Проба 223	31	95,6	96	3,92	158	0,738	236	0,282	—	—

* 77,5 Å, подсчитан по максимуму.

висимыми методами. Кроме радиусов областей неоднородности такой величиной для сравнения может служить удельная поверхность, приблизительный подсчет которой можно провести по данным РМУ, зная величину «свободного» объема в грамме образца, в качестве которого можно взять объем сорбированного пара в *см*³/*г* при $p/p_s = 1$.

Ниже приведены результаты сопоставления величины радиусов областей неоднородности и удельной поверхности (табл. 2), подсчитан-

Таблица 2

Образец	Удельная поверхность в м²/г						
	рассчитанная по данным метода касательных		рассчитанная по максимуму		сорбционные данные [10]		
	частицы	поры	частицы	поры	по гептану в м²/г	эффективный радиус пор в Å по гептану	предельный сорбционный объем в см³/г
Силикагель КСК	121	689	65	328	366	45,5	0,850
Проба 55	250,1	37,65	—	—	45	58	0,130
Проба 223	320	46,5	—	—	40	62	0,124

ной в предположении, что в одном случае рассеяние вызвано частицами, в другом — порами, с сорбционными измерениями методом капиллярной конденсации по гептану [10]. Удельная поверхность крупнопористого силикагеля определялась по радиусам, рассчитанным по максимуму, и методом касательных (по «хвосту»). При определении удельной поверхности в данном случае исходили из предположения о монодисперсной системе сферических областей неоднородности. Удельная поверхность образцов 55 и 223 рассчитывалась с учетом относительного содержания областей неоднородности данного размера, которые также считались сферическими. Необходимо отметить, что такой идеализированный подход к определению удельной поверхности может дать лишь весьма приближенные результаты.

Как видно из табл. 2, величины удельных поверхностей исследуемых образцов, определенные методом РМУ, имеют один порядок измерений с удельной поверхностью, определенной по сорбционным данным. Удельная поверхность крупнопористого силикагеля, рассчитанная по максимуму, в предположении, что рассеяние вызвано порами, неплохо согла-

суется с удельной поверхностью, определенной по сорбции паров гептана, хотя радиус в этом случае равный 77,5 Å, несколько превышает 45,5 Å — эффективный радиус по сорбции гептана. Для природных сорбентов удельные поверхности, рассчитанные в предположении, что рассеяние вызвано порами, также близки с удельными поверхностями по сорбции гептана, однако многофазность природных сорбентов, которые представляют собой в основном смесь различных алюмосиликатов с кристаллическим SiO_2, требует дополнительных исследований.

Полученные результаты исследования субмикроскопической области природных сорбентов и силикагеля методом РМУ следует рассматривать прежде всего как дополнительные данные к другим физико-химическим методам. Трудность применения данного метода к изучению природных сорбентов обусловлена химической неоднородностью и многофазным строением последних. Несмотря на то, что интенсивность диффузного рассеяния под малыми углами не зависит от внутреннего строения рассеивающих областей, многофазное строение природного сорбента естественно должно усложнить общую картину рассеяния под малыми углами, полный анализ которой возможен лишь при помощи других физико-химических методов. По нашему мнению, применение РМУ к изучению структуры природных сорбентов дает в общих чертах характер дисперсности, что при дальнейшем совершенствовании методики рентгеновского анализа в этой области позволит получить более полные результаты.

ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования пористой структуры крупнопористого силикагеля и двух образцов природных сорбентов. Рассчитаны радиусы субмикроскопических областей неоднородности.

2. При помощи малоуглового метода сделана попытка определения удельных поверхностей изученных образцов, которые в известной мере согласуются с сорбционными данными.

Дальневосточный филиал
им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

Поступило
1.VIII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Guinier, G. Fournet. Small.-angl, Scaftering of x-rays, London, 1955.
2. Е. А. Порай-Кошиц, Успехи физ. наук **39**, 573 (1949).
3. В. Т. Быков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 583; Диссертация, Ин-т физ. химии АН СССР, 1952.
4. O. Kratky, A. Secora, Monatsh. **85**, 663 (1954).
5. M. Jellinek, J. Fankuchen, E. Colomon, Ind. Chem. Analyt. **18**, 172 (1946).
6. В. Н. Филиппович, Ж. техн. физ. **27**, 1029 (1957).
7. D. Riley, Proc. Conference Ultra-fine structur of coals and cokes 232—239, 254—265. London, 1944.
8. Е. А. Порай-Кошиц и др., Отчет лаборатории физ. методов, Институт химии силикатов, Л., 1952, 1251.
9. P. Debye, J. Math. Phys. Mass **4**, 133 (1925).
10. В. Г. Герасимов, Тр. Дальневосточного филиала, серия хим., вып. 3, 97, 1958.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

Н. П. КЕЙЕР

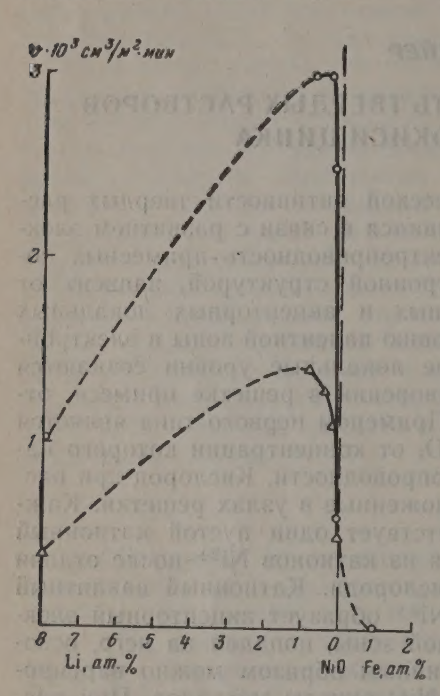
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАКИСИ НИКЕЛЯ И ОКИСИ ЦИНКА

Интерес к исследованию каталитической активности твердых растворов металла, а затем и окислов, появился в связи с развитием электронного направления в катализе. Электропроводность примесных полупроводников, связанная с их электронной структурой, зависит от концентрации и расположения донорных и акцепторных локальных уровней электронов по отношению к уровню валентной зоны в электронной схеме. Донорные или акцепторные локальные уровни создаются при нарушении стехиометрии или растворении в решетке примеси, отличающейся химическим составом [1]. Примером первого типа является сверхстехиометрический кислород в NiO, от концентрации которого наблюдается сильная зависимость электропроводности. Кислород при растворении переходит в ионы O^{2-}, расположенные в узлах решетки. Каждому избыточному аниону O^{2-} соответствует один пустой катионный узел и два катиона Ni^{3+}, образующиеся из катионов Ni^{2+} после отдачи ими электронов избыточному атому кислорода. Катионный вакантный узел в сочетании с двумя катионами Ni^{3+} образует акцепторный электронный уровень. Электрон из валентной зоны, попадая на него, освобождает катион Ni^{3+} — дырку. Аналогичным образом можно варьировать электропроводность, растворяя в NiO окислы металлов. При растворении Li_2O в NiO образуются акцепторные уровни, создаваемые сочетанием катионов Li^+ с катионами Ni^{3+}.

Электропроводность окиси цинка определяется содержанием избыточного сверхстехиометрического цинка. Установлено, что он находится в виде атомов, расположенных в междуузлиях, и создает донорные электронные уровни, так как имеет пониженный потенциал ионизации, равный 0,1 eV, вследствие чего легко отдает электрон в зону проводимости. Донорные электронные уровни могут быть созданы также растворением в ZnO, Ga_2O_3 и других окислов трех- и выше валентных металлов. Катионы Ga^{3+}, занимающие катионные узлы в сочетании с катионами Zn^+ в соседних узлах, создают донорные электронные уровни, потенциал ионизации которых еще ниже, чем у атомов Zn в междуузлиях, поэтому они сильно снижают энергию активации электропроводности и повышают электропроводность.

Каталитическая активность твердых растворов закиси никеля и окиси цинка широко исследовалась как у нас в Советском Союзе, так и за рубежом. Эти две системы стали в известной мере модельными, на них проверяются закономерности катализа и связь его с электропроводностью для дырочных и электронных полупроводников. Исследовались реакции окислительно-восстановительного типа: окисление CO [2—4], распад закиси азота [3—6], распад озона [7], обмен водорода и дейтерия [8, 9]. Во всех случаях обнаружено сильное влияние растворяемых примесей одновременно на электропроводность и каталитическую активность. Эти данные считались полностью согласующимися с электронной теорией химической адсорбции, разрабатываемой Волькенштейном [10],

Хауффе [11], Аграйн [12], Вейсс [13] и др. [14]. Кинетика каталитического процесса в этих исследованиях изучалась весьма поверхностно, а стадийный механизм процесса, как правило, не изучался. По этой причине, обычно в зависимости от обнаруженной симбатности или антибатности, между изменением электропроводности и каталитической активности строился механизм и выбиралась донорная или акцепторная наиболее медленная стадия, определяющая скорость каталитического процесса [15]. В основе построения механизма лежало положение, вытекающее из электронной теории химической адсорбции этих авторов, что активными центрами адсорбции газов-доноров электронов в p-полупроводниках являются дырки, и газов-акцепторов электронов в n-полупроводниках — свободные электроны. Скорость адсорбции газов-акцепторов электронов, сопровождающаяся снижением электропроводности n-полупроводников, поэтому должна увеличиваться с ростом исходной электропроводности образца и уменьшаться при ее снижении. Адсорбция газов-доноров электронов на p-полупроводниках должна возрастать с ростом их электропроводности, так как активными центрами в этом случае, как и предполагалось, являются дырки. Экспериментальная проверка этого основного положения, лежащего в основе указанной электронной теории химической адсорбции и катализа, отсутствовала



Фиг. 1. Зависимость скорости адсорбции кислорода на NiO и ее твердых растворах от содержания катионов Li^{+} и Fe^{+3} в узлах решетки. Скорость в *см³/м² мин*, концентрация в атомных % (по данным Кейер и Куцевой)

Исследование взаимосвязи между закономерностями химической адсорбции и исходной электропроводностью закиси никеля и окиси цинка, проведенное совместно с Куцевой [16, 17] и Чижиковой [18, 19], показало, что на опыте имеют место более сложные зависимости, без полного понимания которых не может быть создана ни электронная теория химической адсорбции, ни теория катализа.

Химическая адсорбция на твердых растворах NiO и ZnO. Исследовались закономерности адсорбции газов, которые по влиянию на электропроводность могут быть разделены на доноры и акцепторы электронов. Адсорбция первых сопровождается переходом электрона от адсорбата к катализатору, адсорбция вторых — в обратном направлении; первые заряжаются положительно, вторые — отрицательно. Адсорбционные свойства контактов сильно изменяются при растворении окислов одно- и трехвалентных металлов, влияющих одновременно и на σ-электропроводность NiO и ZnO; при этом электропроводность σ ZnO и NiO изменяется в противоположном направлении. Растворение окисла лития в NiO и ZnO увеличивает начальную скорость адсорбции газа-акцептора кислорода, которая в NiO при оптимальной концентрации 0,8 ат. % лития проходит через максимум и при дальнейшем увеличении концентрации начинает снижаться. На фиг. 1 представлена зависимость начальной скорости адсорбции кислорода от концентрации лития в NiO. На адсорбцию газов-доноров электронов, к которым принадлежат ацетилен и CO, растворение Li_2O в NiO и ZnO оказывает проти-

воположное влияние. При содержании лития 0,4—0,8 ат.% адсорбция газов-доноров полностью затормаживается. Растворение окислов трехвалентных металлов, например Fe_2O_3 в NiO, резко снижает скорость адсорбции кислорода, одновременно слегка снижает и скорость адсорбции CO. Растворение Ga_2O_3 в ZnO не влияет на адсорбцию кислорода.

Вместе с тем прямая связь между активностью контакта и электропроводностью отсутствует. Растворяя одновременно в NiO окисел лития и железа, электропроводность NiO при равном их содержании не изменяется. Адсорбционные же свойства образцов NiO (0,8 ат.% Li, 0,8 ат.% Fe) и NiO сильно отличаются. Адсорбция газов-доноров электронов на первом образце отсутствует, только при избытке окисла железа по отношению к Li_2O, когда электропроводность сильно снижается, появляется способность к адсорбции CO, несмотря на то, что растворение Fe_2O_3 в NiO, как уже отмечалось, само по себе затормаживает адсорбцию CO. Наконец, если изменять электропроводность NiO растворением в решетке избыточного кислорода, действующего в том же направлении, что и растворение Li_2O, получаются препараты, совпадающие по электропроводности с твердыми растворами $NiO(Li_2O)$, но резко отличающиеся в отношении химической адсорбции и каталитической активности.

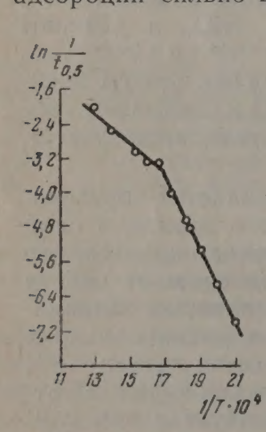
Растворение Li_2O, как уже отмечалось, снижает скорость адсорбции газов-доноров электронов и делает NiO не способной к адсорбции газов CO и C_2H_2 при содержании 0,4—0,8 ат.%; в то же время избыточный кислород в количестве, вызывающем равное изменение в величине электропроводности и ее энергии активации, слабо влияет на химическую адсорбцию этих газов. При растворении Li_2O в NiO и ZnO образуются твердые растворы замещения, в которых часть катионных узлов, принадлежащих катионам Ni^{2+} и Zn^{2+}, занята катионами Li^+ с пониженным зарядом. В этих узлах заряд соседних ионов кислорода нескомпенсирован. Катионы с аномальным нескомпенсированным зарядом создают сильное электростатическое поле, связывающее катионы Ni^{3+}, имеющиеся в эквивалентных литию количествах в NiO, и катионы (Zn^+) междуузельные в ZnO. Сочетание катионов в Li^+Ni^{3+} и $Li^+Zn^+_{межд}$ создает акцепторные примесные уровни, которые, будучи заняты электронами, освобождают катионы Ni^{3+} или дырки в NiO и связывают свободные электроны в ZnO; в первом случае электропроводность растет, во втором — снижается.

Занятие электроном акцепторного уровня сопровождается образованием около катиона лития избыточного отрицательного заряда в один электрон, нарушающего периодический потенциал. Предполагается, что электростатическое поле этого заряда на поверхности снижает работу выхода электрона в близлежащих катионных узлах, занятых катионами Ni^{2+}, что способствует адсорбции газов-акцепторов, захватывающих электроны, так как при этом вблизи катиона Li^+ создается катион Ni^{3+}, связывающийся электростатическим полем, в то время как заряд обратного знака на адсорбированной молекуле взаимодействует с ним слабее из-за большего расстояния. Чем ближе катион Ni^{2+} к катиону Li^+, тем выше его адсорбционная способность. Экспериментально обнаружено снижение энергии активации адсорбции кислорода при растворении Li_2O в NiO и ZnO. С ростом концентрации лития сверх 0,8 ат.% начальная скорость адсорбции кислорода на NiO снижается. Это снижение происходит вследствие взаимодействия между катионами Li^+ и удаленными на максимальные расстояния катионами Ni^{3+}, расположенными при этой концентрации на расстоянии 2—3 катионных узлов. Предполагается, что в ZnO наиболее активными центрами адсорбции кислорода с низкой энергией активации адсорбции являются катионы Zn^+ или свободные электроны на поверхности, находящиеся в зоне влияния электростатического поля аниона O^{2-} вблизи катиона Li^+ с нескомпен-

сированным зарядом. Это объясняет, почему несмотря на рост объемной концентрации свободных электронов при растворении Ga_2O_3 в ZnO скорость адсорбции кислорода не увеличивается, в то время, как при растворении Li_2O несмотря на снижение концентрации свободных электронов, скорость адсорбции кислорода возрастает в несколько десятков раз вследствие снижения минимальной энергии активации адсорбции. Для количественного согласования влияния растворенного лития на адсорбцию NiO и ZnO необходимо допустить, что каждый катион лития на поверхности создает не один, а несколько активных центров с пониженной энергией активации адсорбции.

Каталитическая активность твердых растворов NiO и ZnO, как будет видно из дальнейшего, полностью определяется изменением закономерностей химической адсорбции вследствие изменения характера неоднородности активной поверхности при введении в решетку катионов с аномальным зарядом.

Окисление CO. Окисление CO на NiO и ее твердых растворах исследовалось многими авторами. Сазонова, Рогинский и автор [4] установили, что растворение окисла лития в NiO снижает каталитическую активность NiO по отношению окисления CO. Исследование кинетических закономерностей показало, что скорость окисления зависит от давления CO в дробной степени, близкой к половине, и не зависит от давления кислорода при изменении соотношения компонентов от небольшого недостатка до многократного избытка по сравнению со стехиометрическим. Это согласуется с предположением об адсорбции CO как стадии, определяющей скорость окисления. Полученные данные полностью объясняются влиянием растворения окислов Li_2O и Fe_2O_3 на химическую адсорбцию CO, кислорода и взаимного влияния адсорбции кислорода на адсорбцию CO. Энергия активации адсорбции CO не могла быть измерена, но для аналогичного газа-донора электронов ацетилена, при растворении окисла лития, минимальная энергия активации адсорбции сильно возрастала. Парравано [2] также обнаружил снижение скорости окисления CO и рост энергии активации этого процесса при растворении Li_2O в NiO. Расхождение с данными Шваба и Блока [3], обнаруживших обратное влияние растворения Li_2O на окисление CO, по-видимому связано с методическими причинами. Судя по приведенной авторами [3] зависимости логарифма константы скорости окисления CO от обратной температуры, образцы $NiO(Li_2O)$, как и в нашем исследовании [4], были значительно ниже по активности, чем образцы $NiO(Cr_2O_3)$. Энергии активации для образцов $NiO(Cr_2O_3)$ и $NiO(Li_2O)$ измерялись в различном интервале температур; для первых — ниже 300°, для вторых — выше; активность NiO вообще не измерялась; для нее, по-видимому, используются данные Парравано. Сазоновой [20] показано, что при температуре (325°) на прямой, изображающей зависимость логарифма константы скорости от обратной абсолютной температуры, имеется излом (фиг. 2). Энергия активации окисления CO, равная на NiO (0,8 ат. % Li) в интервале температур от 200 до 325° 17 *ккал/М* снижается в интервале температур 325—450° до 7 *ккал/М*. Измерения Сазоновой, Рогинского и автора [4] на твердых растворах различного состава приводились в интервале температур от комнатной до 350°, в котором энергия активации окисления не изменяется. Растворение Cr_2O_3 в NiO почти не изменяет энергию активации.



Фиг. 2. Зависимость $\ln k = \ln \frac{1}{t_{0,5}}$ для процесса окисления CO от обратной абсолютной температуры на NiO (0,8 ат. % Li) (по данным Сазоновой)

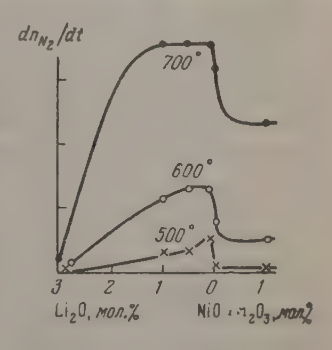
Окисление CO на ZnO и ее твердых растворах исследовалось Чи-кковой и автором [18, 19]. Энергия активации окисления CO повышает-ся при растворении Li_2O и слегка снижается при растворении Ga_2O_3. Несмотря на количественные расхождения этих данных с полученными, для той же системы Швабом и Блок [3], качественно они совпадают. Эти результаты, так же как и для NiO, могут быть объяснены сниже-нием скорости адсорбции CO, так как при растворении 0,5 ат.% Li адсорбция CO отсутствует вплоть до высоких температур. Специальны-ми опытами было показано, что адсорбция CO на этом образце может быть инициирована предварительной адсорбцией кислорода. Установ-лено, что скорость окисления на ZnO зависит от давления кислорода и CO. Для стехиометрической смеси выполняется закон первого порядка по суммарному давлению. Дробный порядок зависимости скорости окисления от давления CO и кислорода свидетельствует в пользу меха-низма образования CO_2 через взаимодействие адсорбированных CO и O_2. Предварительная адсорбция кислорода, облегчая адсорбцию CO, вместе с тем не устраняет снижение скорости адсорбции CO при раство-рении окисла лития.

Распад N_2O. Распад закиси азота протекает по суммарному урав-нению

$$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$$

Установлено, что электропроводность NiO во время распада N_2O в сме-си с кислородом и азотом выше, чем в отсутствие N_2O в тех же условиях [15]. Для ZnO имеет место обратное, т. е. увеличение электропроводно-сти [16]. Закись азота, судя по этим данным, является акцептором элек-тронов. Влияние посторонних катионов на распад закиси азота зависит от механизма процесса и наиболее медленной стадии.

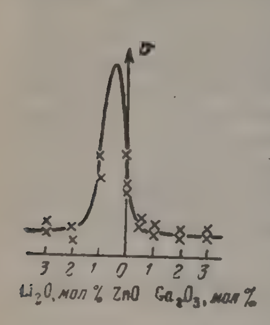
Распад N_2O на NiO. Хауффе, Энгель и Гланг [5] исследовали распад N_2O на NiO и ее твердых растворах. Растворение Li_2O увеличивает скорость распада N_2O. Это увеличение проходит через максимум при растворении приблизительно 0,5 мол. % Li (1 ат. % Li), затем скорость снижается и при содержании 3 мол. % делается ниже, чем на исходной NiO. Растворение In_2O_3 в количестве 1 мол. % также снижает активность NiO по отношению распада N_2O. На фиг. 3 представ-лены кривые, характеризующие изменение скорости распада N_2O в зависимости от содер-жания в ней индия и лития, при различных температурах. Сравнение кривых для зависи-мости скорости адсорбции газа-акцептора электронов кислорода от содержания раство-ренного лития и железа в NiO (фиг. 1) с кри-выми на фиг. 3 указывает на их сходство. Это делает вероятным предположение, что ста-дией, лимитирующей скорость распада N_2O, является адсорбция закиси азота, скорость которой зависит от содержания растворенных примесей, аналогично адсорбции кислорода. Такое представление вполне согласуется с первым порядком зависимости скорости разложения закиси азота от его давления, обнаруженном на опыте. Аналогичная связь между ад-сорбцией газов-акцепторов электронов и разложением N_2O существует и на ZnO, принадлежащей к электронным полупроводникам.



Фиг. 3. Зависимость скорости разложения закиси азота на NiO и ее твердых растворах от молярного содержания Li_2O_3 и In_2O_3 (по данным Хауффе и Энгель) P_{N_2O} = const

Распад N_2O на ZnO. Вагнер [6] исследовал распад N_2O на ZnO и ее твердом растворе, содержащем 1 мол.% Ga_2O_3. Растворение Ga_2O_3 увеличивает электропроводность, влияние же его на распад N_2O, изучав-

шееся выше 600°, обнаружить не удалось. В более позднем исследовании Шваба и Блока [3] обнаружено, что растворение Li_2O в небольших количествах сильно увеличивает скорость распада N_2O, при дальнейшем увеличении его она снижается. Оптимальное количество лития, при котором имеет место максимальная скорость распада N_2O, лежит в области концентраций 0,5—0,7 мол.% Li_2O. Растворение окисла галлия в ZnO слегка снижает скорость разложения N_2O. На фиг. 4 представлена зависимость скорости разложения N_2O на ZnO от содержания растворенных окислов лития и галлия (по данным Шваба и Блока). Для адсорбции кислорода, по данным Чижиковой и автора, в одном случае для партии образцов твердых растворов ZnO с окислом лития наблюдался максимум начальной скорости адсорбции кислорода при содержании 0,5 ат. % Li [18]. Этот результат не воспроизводился в дальнейшем для образцов того же состава, приготовленных из другого карбоната цинка. Для других партий различного приготовления наблюдался рост начальной скорости адсорбции кислорода с ростом концентрации лития. Количество поглощенного кислорода при содержании в ZnO 9 ат. % лития превышало монослой. Возможно, что имело место объемное поглощение кислорода, связанное с наличием фазы (LiZn), обнаруженной Кушнаревым при рентгеноструктурном исследовании этого образца [19].



Фиг. 4. Зависимость скорости разложения закиси азота на ZnO и ее твердых растворах от содержания Li_2O и Ga_2O_3 в молярных % (по данным Шваба и Блока)

Наличие максимума для скорости разложения закиси азота при содержании 0,5 ат. % лития может быть связано с совпадением исследовавшихся образцов с теми, для которых наблюдается максимум в адсорбции кислорода. Однако более вероятно предположить другую причину наблюдаемой зависимости, а именно, влияние отравления сильно адсорбирующимся кислородом, выделяющимся при разложении закиси азота, которое снижает адсорбцию N_2O на образцах, содержащих более высокую концентрацию лития, на которых наблюдается более сильная адсорбция кислорода. Таким образом, и в этом случае наблюдаемые сложные зависимости в изменении скорости распада закиси азота могут быть объяснены изменением скорости адсорбции N_2O, которая, по-видимому, является стадией, лимитирующей скорость каталитического процесса. Это согласуется с установленным экспериментально первым порядком по давлению закиси азота для скорости распада [6]. Скорость распада N_2O на NiO и ZnO, согласно этой гипотезе, лимитируется стадией адсорбции закиси азота. Для объяснения вида зависимости скорости распада N_2O от содержания примесей, растворенных в NiO и ZnO (фиг. 3 и 4), Хауффе и Шлоссер [21] дана теория этих процессов, содержащая ряд гипотез. Предполагается, что на NiO имеет место следующий стадийный механизм:

$$1)\ N_2O + Ni^{2+} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (N_2O)^-_{адс} + (Ni^{3+})_{гран}$$

$$2)\ (N_2O)^-_{адс} \xrightarrow{k_3} (O)^-_{адс} + (N_2)_{газ}$$

$$3)\ (N_2O)^-_{адс} + (Ni^{3+})_{гран} + (N_2O)_{газ} \xrightarrow{k_4} 2(N_2)_{газ} + (O_2)_{газ} + Ni^{2+}$$

$$4)\ (O)^-_{адс} + (Ni^{3+})_{гран} + (N_2O)_{газ} \xrightarrow{k_5} (N_2)_{газ} + (O_2)_{газ} + Ni^{2+}$$

Исходя из этого стадийного механизма при помощи метода стационарных концентраций Боденштейна, Хауффе и Шлоссер выводят урав-

ение для скорости распада закиси азота, в которое входят уровень Ферми, характеризующий катализатор, и локальный уровень хемосорбированной молекулы N_2O. Существенным для вывода является введение при взаимодействии газообразных молекул с поверхностью множителя, названного фактором Ферми. Этот фактор, по мнению авторов, оказывает долю не связанных с электронами молекул N_2O на поверхности и зависит от соотношения уровня Ферми и локального уровня адсорбируемой молекулы. Если локальный уровень выше уровня Ферми, то фактор Ферми стремится к единице, если ниже, то стремится к нулю. Выведенное уравнение для скорости распада закиси азота имеет следующий вид:

$$\frac{n_{N_2}}{dt} \quad KP_{N_2O}\gamma \exp(-\Delta E_0 e/kT)\left[1 - \frac{1}{1 + K_3 \exp(\Delta\gamma_{i+} - VD)\, e/kT + K_4 P_{N_2O}\gamma}\right], \quad (1)$$

где γ — фактор Ферми,

$$\gamma = \frac{1}{1 + \exp[\{\Delta\eta_{i+} - \Delta E_0 - V_D\}\, e/kT]}. \quad (2)$$

Предполагая, что $\{1 + K_3 \exp(\Delta\gamma_{i+} - V_D)\, e/kT\} \gg K_4 P_{N_2O}\gamma$, приближенное уравнение имеет вид:

$$\frac{dn_{N_2}}{dt} \approx K^* P_{N_2O} \exp(-\varphi_1)\, \Phi_2\Phi_3, \quad (3)$$

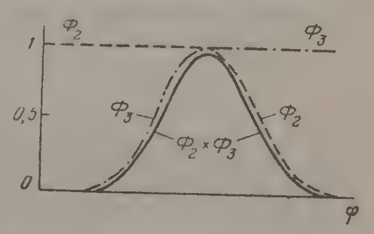
где

$$\varphi = (\Delta\gamma_{i+} - V_D)\, e/kT;\ \Delta E_0 e/kT = \varphi_1 \text{ и } \ln 1/K^* = \varphi_2,$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{1 + \exp(\varphi - \varphi_1)} \qquad \Phi_3 = \frac{1}{1 + \exp(-\varphi + \varphi_2)}.$$

Величина φ зависит от уровня Ферми и величины загиба зон, связанной с адсорбцией. Факторы Φ_2 и Φ_3 зависят от φ и изменяются в противоположных направлениях.

На фиг. 5 показано изменение Φ_2 и Φ_3 в зависимости от φ. Можно видеть, что произведение этих величин проходит через максимум. Следует отметить, что авторы теории рассмотрели только случай, когда величины φ_1 и φ_2 одного порядка, но $\varphi_2 > \varphi_1$. Если имеет место обратное, т. е. $\varphi_1 > \varphi_2$, то скорость распада должна равняться нулю. Фактор Φ_2 связан с адсорбцией, так как в него входит параметр φ, характеризующий высоту локального уровня адсорбируемой молекулы. Фактор Φ_3 связан с процессом десорбции. Таким образом, данная теория не может объяснить вид наблюдаемой нами зависимости скорости адсорбции O_2 от содержания Li_2O в NiO, представленной на фиг. 1.



Фиг. 5. Изменение факторов Φ_2 и Φ_3 от скорости разложения закиси азота на NiO, согласно теорий Хауффе и Шлоссера

Авторы не в состоянии объяснить ускорение распада N_2O при растворении Li_2O в *n*-полупроводнике ZnO. Согласно уравнению, должно иметь место ускорение распада при растворении Ga_2O_3. Вагнер, как отмечалось, обнаружил небольшое ускорение распада N_2O при 625° при растворении Ga_2O_3 в ZnO. Шваб и Блок получили противоположные результаты. Влияние растворения окисла лития в этом случае Хауффе и Шлоссер пытаются объяснить, предполагая, что во внешнем граничном слое имеет место обращение электронной проводимости в дырочную, усиливающееся при снижении уровня

Ферми. Искусственность и необоснованность такого предположения очевидна. Сходство в закономерностях изменения химической адсорбции газов-акцепторов электронов и распада N_2O, при растворении Li_2O в NiO, делает более вероятным объяснение наблюдаемых зависимостей как следствия в изменении скорости адсорбции N_2O.

Обмен водорода и дейтерия. Этот каталитический процесс исследовался на ZnO и ее твердых растворах Молинари и Парравано [9], затем Хекельсберг, Кларк и Бейль [8]. В этих двух исследованиях было обнаружено, что растворение окисла лития в ZnO снижает каталитическую активность ZnO по отношению реакции обмена водорода и дейтерия. Растворение окислов трехвалентных металлов Al_2O_3 и Cr_2O_3 повышает ее.

Влияние растворения окисла лития объясняется Хауффе [15] как результат замедления стадии десорбции, требующей свободных электронов. Предполагается, что скорость адсорбции водорода и D_2 велика и не может быть стадией, определяющей скорость обмена. Влияние растворения Li_2O на адсорбцию газов-доноров электронов на ZnO, согласно данным Чижиковой и автора, делает такое объяснение неправдоподобным. Скорость адсорбции CO-газа донора электронов сильно снижается при растворении окисла лития, при содержании, соответствующем 0,5 ат. % Li, она практически прекращается. Газы, принадлежащие к одной группе в отношении направления электронного перехода, как было показано, имеют сходные закономерности. По этой причине адсорбция водорода по аналогии с адсорбцией CO, при растворении Li_2O в ZnO, должна замедляться. Снижение скорости адсорбции должно привести к снижению скорости обмена.

ВЫВОДЫ

Сопоставление изменения закономерностей химической адсорбции газов-акцепторов и доноров электронов с каталитической активностью для процессов с газами того же типа показало, что изменение каталитических свойств NiO и ZnO и их твердых растворов может быть полностью объяснено влиянием растворения окислов Li_2O, Ga_2O_3, Fe_2O_3 и т. д. на химическую адсорбцию. Изменение химической адсорбции предполагается связанным с влиянием катионов с аномальным зарядом в узлах решетки на статистику активных центров на поверхности.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
19.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. W. Verwey, P. W. Haayman, F. C. Romeyn, G. W. Oasterhout, Res. Rep. 5, 173 (1950); Chem. weekbl. **44**, 705 (1948).
2. G. Parravano, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1448, 1452 (1953).
3. G. M. Schwab, J. Block, Z. Phys. Chem. **1**, 92 (1955); Z. Elektrochem. **58**, 756 (1954).
4. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский и И. С. Сазонова, Докл. АН СССР **105**, 859 (1956); Изв. АН СССР, серия физ. **21**, 183 (1957).
5. K. Hauffe, R. Glang, H. J. Engell, Z. phys. Chem. **201**, 223 (1952).
6. J. Wagner, J. Chem. Phys. **18**, 69 (1950).
7. G. M. Schwab, G. Hartmann, Z. phys. Chem. **6**, 56, 72 (1956).
8. A. Clark, Industr. and Engng Chem. **45**, 1476 (1953); L. F. Heckelsberg, A. Clark, G. C. Bailey, J. Phys. Chem. **60**, 559 (1956).
9. E. Molinari, G. Parravano, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5233 (1953).
10. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии **23**, 281 (1949); **27**, 159, 167 (1953); **28**, 422 (1954); Проблема кинетики и катализа 8, 79 (1955); Ф. Ф. Волькенштейн, В. Л. Бонч-Бруевич, Ж. физ. химии **28**, 1169 (1954).
11. K. Hauffe, H. J. Engell, Z. Elektrochem. **56**, 366 (1952); H. J. Engell, K. Hauffe, Z. Elektrochem. **57**, 762 (1953).
12. P. Aigrain, C. Dugas, Z. Elektrochem. **56**, 363 (1952); P. Aigrain, C. Dugas, J. Germain, Compt. rend. **232**, 1100 (1951).

3. P. B. Weisz, J. Chem. Phys. **21**, 1531 (1953); **20**, 1483 (1952).
4. M. Boudarf, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1531 (1952).
5. K. Hauffe, Advances in Catalysis **7**, 213 (1955).
6. Н. П. Кейер и Л. Н. Куцева, Докл. АН СССР **117**, 259 (1957); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 797.
7. Л. Н. Куцева и Н. П. Кейер, Проблемы кинетики и катализа, **10**, 82 (1960).
8. Н. П. Кейер и Г. И. Чижикова, Докл. АН СССР **120**, 830 (1958); Г. И. Чижикова и Н. П. Кейер, Проблемы кинетики и катализа, **10**, 77 (1960).
9. Н. П. Кейер, Диссертация, Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1959.
0. И. С. Сазонова, Диссертация, Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1958.
1. K. Hauffe, E. G. Schlosser. Z. Elektrochem. **61**, 506 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

А. А. БАЛАНДИН и Н. П. СОКОЛОВА

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ СВЯЗИ АТОМОВ H, C и O С КАТАЛИЗАТОРОМ V_2O_3

Для разработки научных основ подбора катализаторов необходимо накопление данных по энергиям связи реагирующих атомов с атомами катализатора. Согласно кинетическому методу, разработанному одним из авторов [1], для определения величин указанных энергий связи требуется знать энергии активации нескольких реакций на одном и том же катализаторе. В настоящей работе было проведено кинетическое исследование реакций дегидрогенизации углеводородов, а также дегидрогенизации и дегидратации спиртов над окислами ванадия с целью изыскания возможности определения энергий связи H, C и O с этими катализаторами. Работа составляет звено в ряду исследований, поставленных авторами с целью сравнения каталитических свойств окислов ванадия, ниобия и тантала.

Ванадий в виде его окислов является одним из распространенных катализаторов. Пятиокись ванадия известна главным образом как катализатор окисления [2]. Реже встречаются указания на использование окислов ванадия в качестве катализаторов дегидрогенизации твердых и жидких парафиновых углеводородов и масел [3], гидрогенизации нафталина [4], дегидрогенизации циклогексана [5]. Катализаторы, содержащие окислы ванадия, проводят реакции ароматизации парафиновых углеводородов [6—8]. С целью исследования ароматизирующих свойств окиснованадиевого катализатора, отложенного на Al_2O_3, Платэ с сотрудниками [9] провел подробное изучение поведения над этим катализатором н. гептана [10], а также углеводородов ряда циклопентана [11] и ряда циклогексана [12]. Во всех случаях определялись кажущиеся энергии активации реакции ε. Дегидрогенизация циклогексана протекает не гладко, для суммарного процесса $\varepsilon = 38{,}9$ *ккал/М*. Дегидрогенизацию циклогексана над окиснованадиевым катализатором проводили также Тейлор и Иедданапалли [13], которые нашли для различных образцов $\varepsilon = 25$—30 *ккал/М*. В отношении спиртов V_2O_5 оказывает как дегидрирующее, так и дегидратирующее действие [14, 15]; при этом интересно отметить одновременное образование парафиновых углеводородов с тем же числом углеродных атомов, что и исходные спирты [15]. В зависимости от способа приготовления катализатора меняется соотношение процессов дегидрогенизации и дегидратации.

Предварительная обработка V_2O_5 водородом повышает дегидрирующую способность катализатора как в отношении углеводородов, так и в отношении спиртов [5, 6, 16, 17]; при этом способ приготовления V_2O_5 и его предварительное прокаливание до обработки водородом также влияет на активность восстановленных образцов [16]. По мере восстановления пятиокиси ванадия, как будет показано ниже, катализатор приобретает способность проводить дегидрогенизацию углеводородов практически, без побочных процессов, так что становится возможным определение энергии активации реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В проведенной работе в качестве катализатора реакций дегидрогенизации углеводородов, дегидрогенизации и дегидратации спиртов сначала была исследована пятиокись ванадия, приготовленная следующим образом: ванадат аммония х. ч. прокаливался в фарфоровой чашке при 400° в течение 2 час. до получения желтой порошкообразной V_2O_5. Часть порошка смешивалась с небольшим количеством дистиллированной воды; из полученной массы формовались небольшие кусочки (3—5 *мм*) в виде пирамид, которые высушивались в сушильном шкафу при 110° в течение 3 час. В таком виде приготовленный катализатор брался всегда в количестве 6 *мл* (насыпной объем).

Опыты проводились в проточной каталитической установке (диаметр трубки 17 *мм*), снабженной устройством для автоматической подачи жидкости с постоянной скоростью и эвдиометром для измерения (при атмосферном давлении) объема газов, выделяющихся в результате реакции. Все газовые объемы приводились к НТД. Температура измерялась хромельалюмелевой термопарой, помещенной в кварцевом кармане в середине слоя катализатора, с точностью до ±0,5°. Скорость подачи жидкости во всех опытах составляла 0,15 *мл/мин*.

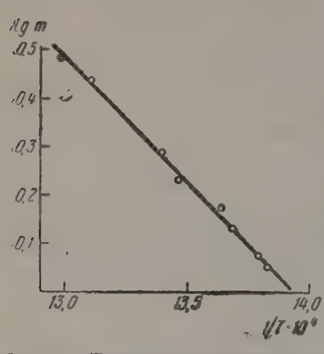
Предварительные опыты, проведенные с циклогексаном [т. кип. 80,7° (755 *мм*), n_D^{20} 1,4265] и с н. гептаном [т. кип. 98,3° (760 *мм*), n_D^{20} 1,3875] над пятиокисью ванадия в интервале температур 450—500° как в атмосфере воздуха, так и в атмосфере азота (т. е. после предварительной промывки системы этими газами), показали, что данные углеводороды над V_2O_5 дегидрируются очень слабо. При малом общем количестве выделяющегося газа (3,0—4,0 *мл/мин*) в нем содержится, в случае циклогексана (в атмосфере воздуха), уже при 470° до 25% предельных углеводородов, остальное практически водород, количество CO, CO_2 и непредельных колеблется в пределах 0,3—0,7%; в случае н. гептана, в отличие от циклогексана, содержится уже до 33,5% непредельных углеводородов, 36% предельных, большое количество CO и CO_2 (20—32%) и 7—8% водорода. В атмосфере азота н. гептан также претерпевает крекинг. При 465° газ состоит из 50% предельных, 25% непредельных углеводородов и 24% водорода. При этом с повышением температуры количество водорода в газе увеличивается за счет дегидрирования предельных углеводородов. Так, уже при 520° газ содержит 27% предельных углеводородов, 35% водорода, 41,5% непредельных и 0,7—0,8% CO и CO_2. Следует отметить, что при дегидрогенизации циклогексана и н. гептана над V_2O_5 происходит одновременное восстановление последней (частично до V_2O_3).

В силу всего указанного этот катализатор не удовлетворял необходимым требованиям: результаты не могли быть использованы для точного определения энергии активации реакции дегидрогенизации этих соединений. Поэтому было проведено более детальное исследование действия обработанной водородом пятиокиси ванадия, которая получалась описанным выше способом. Наилучшие результаты были достигнуты при исследовании катализатора, восстановленного при 416—417° сухим очищенным от кислорода электролитическим водородом в течение 7 час. в проточной каталитической установке. При таком восстановлении, согласно рентгеновскому анализу, получается V_2O_3.

Над V_2O_3 дегидрогенизация циклогексана протекает, хотя и с небольшим выходом (см. ниже), но не сопровождается заметными процессами разложения. В опытах, при 450°, газ состоит из 99,3% H_2 и 0,5% предельных углеводородов; повышение температуры незначительно изменяет состав газа: при 498° последний содержит до 97% H_2, 2% предельных и 0,2—0,3% непредельных углеводородов. Недовосстановленные полностью до V_2O_3 образцы катализаторов, как это будет указано дальше, дают уже другие результаты. Поэтому в качестве основного катализато-

ра для исследования был взят получаемый указанным выше способом V_2O_3 (образец 1).

Дегидрогенизация циклогексана над V_2O_3 (образец 1) проводилась в описанных выше условиях в интервале температур 450—500°. Количество выделяющегося газа измерялось в течение 25—30 мин., через 10—12 мин. от начала опыта, после установления стационарного состояния. После 30—50 мин. работы, в зависимости от температуры опыта, активность катализатора постепенно снижается (при 450° активность сохраняется более длительное время), при этом она не восстанавливается ни при длительной регенерации катализатора водородом (до 10 час.), как при температуре опыта, так и при более высокой температуре, ни при окислении углистой пленки воздухом с последующим восстановлением катализатора при соответствующей температуре. Проведение опытов в атмосфере азота, после предварительной промывки системы сухим очищенным азотом, несколько стабилизирует активность, не влияя на нее в количественном отношении. Однако, если и в этом случае катализатор теряет активность, то последняя также не восстанавливается регенерацией. Поэтому в большинстве случаев для каждого опыта бралась свежая порция катализатора, исходная активность которого проверялась при 450°. В опытах, проводимых в атмосфере азота, имелась возможность после работы при нескольких исследуемых температурах подтвердить постоянство активности при 450° (опыты 50, 51, 52, 53, табл. 1).



Фиг. 1. Дегидрогенизация циклогексана над V_2O_3; ε=23 800 *кал/М*

Результаты по дегидрогенизации циклогексана представлены в табл. 1 и на фиг. 1. Номера опытов в этой и следующих таблицах соответствуют последовательности их проведения. Величина m представляет собой количество выделяющегося H_2 в *мл/мин* (с учетом результатов газового анализа), деленное на 3, так как 1 *М* циклогексана выделяет 3 *М* H_2. На

Таблица 1

Дегидрогенизация циклогексана над V_2O_3

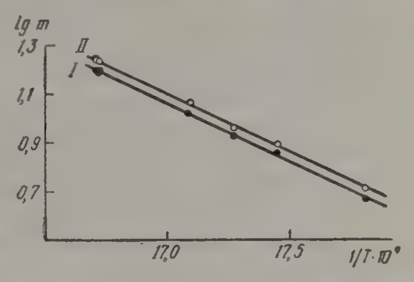
Объем катализатора 6 *мл*; скорость подачи циклогексана 0,15 *мл/мин*; средн. $\lg k_0$ 6,477; ε 23 800 *кал/М*

Номер опыта	Температура опыта в °C	m, в *мл/мин* НТД	m, в *мл/мин, мл* катализатора	m, вычисл. по ε и средн. $\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_i} \cdot 10^{-3}$	Степень превращения в %
33*	450	1,16	0,193	0,186	3,67	3,7
60*	450	1,06	0,176	0,186	3,69	3,4
50*	450	1,13	0,186	0,186	3,68	3,6
57*	450	1,13	0,186	0,190	3,68	3,6
40	451	1,16	0,193	0,193	3,67	3,7
53	452	1,20	0,200	0,193	3,67	3,9
41	458	1,36	0,226	0,230	3,67	4,4
51	460	1,50	0,250	0,230	3,66	4,9
76	470	1,70	0,283	0,290	3,68	5,5
52	473	1,93	0,320	0,310	3,68	6,2
21	490	2,73	0,453	0,440	3,68	8,8
75	496	3,00	0,500	0,500	3,67	9,7
70	498	3,06	0,510	0,510	3,67	9,9

*Контрольные опыты, подтверждающие постоянство активности катализатора в течение серии опытов.

основании полученных данных определена энергия активации дегидрогенизации циклогексана над V_2O_3, константа действия и величина $\frac{\varepsilon}{\lg k_0}$; полученное значение последней указывает на дублетный механизм протекающей реакции.

Превращение изопропилового спирта. Опыты с изопропиловым спиртом проводились в интервале температур 290—350° над свежими порциями катализатора (образец 1), который готовился неоднократно. Результаты представлены в табл. 2. Опыты над разными порциями катализатора в этой и следующих таблицах разделены чертой. Из табл. 2 видно, что при всех исследованных температурах протекает дегидратация и дегидрогенизация спирта. Газ содержит также до 80—83% предельных углеводородов. Последние могли образоваться как за счет процессов разложения, так и за счет вторичной реакции гидрирования непредельных углеводородов, образующихся в результате дегидратации спирта, водородом, получающимся при дегидрогенизации спирта. Анализ предельных углеводородов показал, что они состоят практически только из пропана (на 98,8—99,5%), а непредельные — из пропилена, что говорит в пользу вторичной реакции. Аналогичные данные получил Комаревский со спиртами над V_2O_5 [15]; при этом позднее [18] им было показано, что над окиснованадиевым катализатором происходит гидрирование непредельных углеводородов. Поэтому нам представлялось возможным из процентного содержания пропана в газе рассчитать количество образующихся в результате первичной реакции пропилена и водорода, что в сумме с количеством оставшихся в газе пропилена и водорода дает их общее количество. Таким образом, можно было рассчитать степень превращения спирта по реакции дегидрогенизации и дегидратации в отдельности. Количество ацетона в катализате соответствовало проценту дегидрогенизации спирта, рассчитанному из количества выделяющегося водорода, определенного указанным выше способом. Так, в опытах 14 и 15 (табл. 2) степень дегидрогенизации, рассчитанная по H_2, составляет соответственно 19,40 и 24,50%, рассчитанная по ацетону в катализате — 19,35 и 24,00%.



Фиг. 2. Дегидрогенизация (I) и дегидратация (II) изопропилового спирта над V_2O_3;
I — ε = 20 600 *кал/М*; II — ε = 20 900 *кал/М*

В табл. 2 приведено общее количество образующихся в реакции пропилена и водорода, определенных указанным выше способом. Из табл. 2 видно, что реакции дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта над V_2O_3 выше 327° протекают с большим выходом (опыты 3, 4, 6); это не дает возможности правильно рассчитать энергии активации, используя $\lg m$ (где m — количество газа, выделяющееся в *мл/мин*) вместо $\lg k$ в уравнении Аррениуса. Однако энергии активации могли быть рассчитаны из результатов определений в опытах 1, 2, 5, где степень превращения не превышала 30%. Энергии активации дегидратации и дегидрогенизации изопропилового спирта над V_2O_3 оказываются равны между собой и составляют 20,9 *ккал/М*. Так как определение энергии активации по трем опытам могло быть неточным, была проведена целая серия опытов с изопропиловым спиртом в интервале 288—327° над свежей порцией катализатора образца 1. Результаты представлены в средней части табл. 2 и на фиг. 2. Энергии активации дегидрогенизации и дегидратации спирта в этом случае также получились практически одинаковыми как между собой, так и с энергиями активации, определенными

Таблица 2

Превращение изопропилового спирта над V_2O_3

Объем катализатора 6 *мл*; скорость подачи спирта 0,15 *мл/мин*

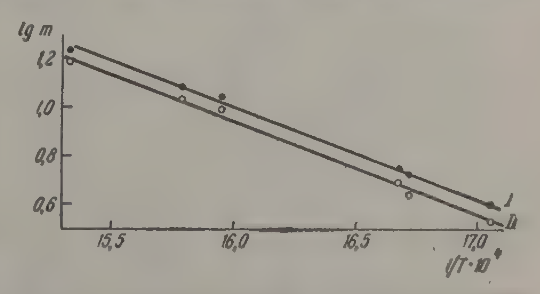
Номер опыта	Температура опыта в °C	V выд. газа в *мл/мин* НТД	Дегидратация спирта					Дегидрогенизация спирта					Анализ газа в %				
			$m_{C_nH_{2n}}$ в *мл/мин*	$m_{C_nH_{2n}}$ в *мл/мин* *мл* катализатора	$m_{C_nH_{2n}}$ выч. по ε и средн. $\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$	степень превращения в %	m_{H_2} в *мл/мин*	m_{H_2} в *мл/мин* *мл* катализатора	m_{H_2} выч. по ε и средн. $\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}\cdot 10^{-3}$	степень превращения в %	H_2	C_nH_{2n}	CO	CO_2	C_nH_{2n+2}
2	302	6,4	6,1	1,02	1,02	2,62	13,9	5,6	0,93	0,94	2,64	12,8	4,0	12,0	0,2	0,6	83,5
5	326	13,6	12,8	2,13	2,13	2,62	29,2	11,8	1,96	1,95	2,64	27,0	4,3	12,0	0,5	0,5	82,5
1	327	14,0	13,2	2,20	2,19	2,62	30,2	12,1	2,01	2,01	2,64	27,7	3,8	11,7	0,3	0,6	83,0
3	349	16,9	15,6	2,60	—*	—	35,7	14,4	2,40	—*	—	32,9	5,5	13,6	0,4	0,4	80,1
4	360	19,9	18,5	3,08	—*	—	42,3	16,4	2,73	—*	—	37,5	3,4	14,2	0,3	0,8	79,1
6	379	22,0	20,1	3,35	—*	—	46,0	17,2	2,83	—*	—	39,3	7,9	21,2	0,8	0,3	70,3
	Среднее $\lg k_0 = 7,963$**;				ε = 20 900 *кал/М***;			Среднее $\lg k_0 = 7,924$**;			ε = 20 900 *кал/М***						
11	288	5,4	5,15	0,86	0,89	2,59	11,7	4,9	0,82	0,82	2,59	11,2	3,2	8,5	0,7	0,2	86,5
12	300	8,2	7,85	1,31	1,28	2,58	17,9	7,3	1,21	1,21	2,59	16,9	3,0	8,9	0,6	—	86,5
14	306	9,5	9,06	1,51	1,56	2,59	20,7	8,5	1,42	1,45	2,59	19,4	3,8	10,2	0,6	—	85,3
15	312	12,1	11,56	1,93	1,87	2,58	26,4	10,7	1,78	1,75	2,59	24,5	4,0	11,1	—	—	84,4
10	325	17,7	16,97	2,83	2,79	2,58	38,8	15,5	2,60	2,58	2,59	35,7	4,2	12,4	0,7	—	83,0
13	325***	17,5	16,63					15,3					4,2	12,1	0,8	—	83,0
16	325***	17,9	17,02					15,5					4,2	12,6	0,7	—	82,5
	Среднее $\lg k_0 = 8,090$;				ε = 20 900 *кал/М*;			Среднее $\lg k_0 = 7,948$;			ε = 20 600 *кал/М*						
19	288	3,5	3,3	0,55	—	2,64	7,6	3,2	0,53	—	2,65	7,3	5,0	8,3	0,2	0,2	86,0
20	325	11,3	10,6	1,77	—	2,64	24,2	9,8	1,63	—	2,64	22,4	5,4	12,2	0,2	—	81,5
	$\lg k_0 = 7,893$;				ε = 20 900 *кал/М*;			$\lg k_0 = 7,698$;			ε = 20 500 *кал/М*						

* Не вычислялось (см. текст). ** По опытам 1, 2, 5. *** Опыты для проверки постоянства активности катализатора.

в предыдущих опытах. Несколько повышенные количества выделяющегося газа в *мл/мин*, по-видимому объясняются некоторым небольшим изменением в продолжительности прокаливания V_2O_5 при его приготовлении, которое, согласно указаниям работы [16]; влияет на дальнейшую активность восстановленного образца. Последним обстоятельством можно объяснить и несколько меньшую активность другой порции V_2O_5 (опыты 19, 20, табл. 2). Однако на величину энергии активации это влияния не оказывает. Энергии активации реакции дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта над V_2O_3 полученные таким образом, практически одинаковы и составляют в среднем соответственно 20,9 и 20,6 *ккал/М*.

Можно было также предположить, что образование предельнх углеводородов над V_2O_3 происходит за счет непосредственного восстановления спирта образующимся при гидрогенизации водородом подобно тому, как это рассматривается в работе Стоддарта и Кембола [19] при гидрогенизации ацетона над платиной. В случае этого второго механизма общее количество образующегося в реакции водорода находится также из суммы имеющегося в газовой смеси водорода и предельных углеводородов (так как на образование предельных углеводородов, получающися при восстановлении спирта, на 1 моль спирта расходуется 1 моль водорода), что также будет соответствовать количеству ацетона в катализате, а количество пропилена, характеризующее дегидратирующую способность окисла, будет соответствовать лишь количеству пропилена, находящегося непосредственно в газовой смеси. Энергия активации дегидратации в этом случае становится равной 27,5 *ккал/М*; в то же время энергия активации дегидрогенизации спирта не изменяется. Расчеты энергии активации производились аналогично тому, как это делалось в случае первого механизма (см. табл. 2) и не приводятся здесь из соображений экономии места.

Следует отметить, что активность катализатора в опытах с изопропиловым спиртом сохраняется значительно дольше, без какой-нибудь регенерации, чем в опытах с циклогексаном. Поэтому было возможно проведение опытов с одной и той же порцией катализатора при нескольких температурах с неоднократным возвращением к исходной температуре (325°) для проверки начальной активности. Начальная активность свежего образца проверялась также и по циклогексану при 450°. Однако катализатор, потерявший частично активность при реакции со спиртом, не поддавался регенерации, как это имело место и в опытах с циклогексаном. Кроме того, если после спирта пропустить циклогексан, который требует для своей дегидрогенизации более высокой температуры, то активность катализатора снижалась быстрее. Интересно, что, согласно рентгенограммам, катализатор, частично потерявший активность, представлял собой V_2O_3, но более дисперсную, чем до опытов.



Фиг. 3. Дегидрогенизация (I) и дегидратация (II) этилового спирта на V_2O_3; *I, II* — ε = 19 500 *ккал/М*

Превращение этилового спирта над V_2O_3. Исследование, аналогичное описанному выше, было проведено также с этиловым спиртом над V_2O_3 (образец 1). Температура опытов в данном случае была несколько выше, последние проводились в интервале 325—375° и 313—379°. Так же, как и при реакции с изопропиловым спиртом, в результате реакции с этиловым спиртом имеет место образование наряду с водородом и непредельными (этиленом) большого количества предельных углеводородов, состоящих, согласно анализу, практически из этана. Количество образующихся в результате реакции водорода и этилена, рассчитывались аналогично

Таблица 3

Превращение этилового спирта над V_2O_3

Объем катализатора 6 *мл*; скорость подачи спирта 0,15 *мл/мин*

Номер опыта	Температура опыта в °C	V выд. газа, *мл/мин* НТД	Дегидратация спирта					Дегидрогенизация спирта					Анализ газа в %				
			$m_{C_nH_{2n}}$ в *мл/мин*	$m_{C_nH_{2n}}$ в *мл/мин* *мл* катализатора	$m_{C_nH_{2n}}$ выч. по ε и средн. $\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$	степень превращения в %	m_{H_2} в *мл/мин*	m_{H_2} в *мл/мин* *мл* катализатора	m_{H_2} выч. по ε и средн. $\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0} \cdot 10^{-3}$	степень превращения в %	CO_2	C_nH_{2n}	CO	H_2	C_nH_{2n+2}
80	326	4,7	3,8	0,63	—	2,81	6,6	4,5	0,75	—	2,79	7,8	0,4	2,3	0,9	16,7	79,2
84	375	16,5	13,6	2,27	—	2,81	23,8	15,8	2,63	—	2,79	27,6	0,5	3,3	1,0	16,6	79,5
85	326*	4,8	4,1	—	—	—	6,7	4,7	—	—	—	8,0	0,4	1,8	—	14,2	84,1
		$\lg k_0=7,142$;			$\varepsilon = 20\ 100$ *кал/М*;				$\lg k_0 = 7,107$;					$\varepsilon = 19\ 800$ *кал/М*			
88	313	4,2	3,4	0,57	0,54	2,77	5,9	3,9	0,65	0,62	2,74	6,7	1,4	1,8	1,6	16,5	78,7
87	325	5,5	4,4	0,73	0,69	2,77	7,6	5,3	0,88	0,79	2,74	9,2	—	1,8	2,6	17,1	78,8
93	326*	6,0	4,9	—	—	—	8,4	5,7	—	—	—	9,9	0,6	2,3	1,2	15,8	79,7
94	336	8,9	6,9	—	—	—	—	8,1	—	—	—	—	Нет	2,9	4,6	13,7	77,5
89	354	12,0	9,9	1,65	1,57	2,77	17,2	11,1	1,85	1,80	2,75	19,3	1,4	3,2	2,0	13,6	79,2
90	360	13,2	10,8	1,80	1,86	2,79	18,7	12,1	2,01	2,14	2,77	21,0	1,0	3,2	3,9	13,0	79,0
92	379	18,9	15,5	2,68	2,93	2,80	26,9	17,2	2,87	2,69	2,78	29,9	1,1	3,2	4,5	12,2	78,7
		Среднее $\lg k_0=7,011$;			$\varepsilon = 19\ 500$ *кал/М*;				Среднее $\lg k_0=7,070$;					$\varepsilon = 19\ 500$ *кал/М*			

* Опыты для проверки постоянства активности катализатора в течение серии опытов.

Таблица 4

Превращение изопропилового спирта над V_2O_3, содержащим примесь высших окислов ванадия

Объем катализатора 6 *мл*; скорость подачи спирта 0,15 *мл/мин*

Номер опыта	Температура опыта в °C	V выд. газа, в *мл/мин* НТД	Дегидратация спирта, $m_{C_nH_{2n}}$ в *мл/мин*	Дегидрогенизация спирта: m_{H_2} в *мл/мин*	Дегидрогенизация спирта: m_{H_2} в *мл/мин* рассчит. по ацетону	Дегидрогенизация спирта: количество ацетона в катализате в %	Анализ газа в %: CO_2	Анализ газа в %: C_nH_{2n}	Анализ газа в %: CO	Анализ газа в %: H_2	Анализ газа в %: C_nH_{2n+2}	Состав катализатора по данным рентгеновского анализа
101	301	9,2	9,5	6,6	—	—	0,4	25,7	0,4	3,5	69,6	V_2O_3 с примесью высших окислов ванадия (образец 2)
102	313	14,0	13,4	ε_1 9,7	—	—	0,6	27,1	0,9	3,7	66,8	»
100	325	18,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
103	325	19,0	17,9	13,2	—	—	1,0	28,9	0,3	4,2	65,5	»
104	288	3,4	3,2	ε_1 2,3	—	—	Нет	30,1	1,0	4,2	65,3	V_2O_3 с примесью высших окислов ванадия (образец 3)
105	325	12,0	11,3	6,8	—	—	0,2	41,8	0,8	4,2	52,6	
109	290	—	—		4,4	9,95	—	—	—	—	—	Катализатор довосст. до V_2O_3 в процессе работы
107	300	7,2	6,84	5,3	ε_2 6,3	14,5	0,3	25,0	0,5	4,0	70,0	V_2O_3 с примесью высших окислов ванадия (образец 4)
106	310	10,5	9,06	7,9	9,6	22,1	Нет	23,7	0,6	5,0	71,2	
105	325	15,9	15,10	10,9	13,1	30,1	0,3	28,5	2,8	2,0	66,5	V_2O_3 с примесью высших окислов ванадия (образец 4)
108	325	13,8										
110	326	13,6	12,70	ε_1 11,5	—	—	0,5	13,0	1,0	4,5	80,5	V_2O_3
111	326	14,0										
112	300	5,8	5,70	5,2	—	—	0,8	12,3	0,6	2,9	86,8	Катализатор довосстановлен в процессе работы до V_2O_3

ε_1=20 400 *кал/М* ε_2=20 200 *кал/М*

указанному выше, принимая во внимание сначала первый механизм образования предельных углеводородов — за счет гидрирования этилена. Как видно из результатов, указанных в табл. 3 и на фиг. 3, энергии активации дегидратации и дегидрогенизации этилового спирта над V_2O_3 оказываются одинаковыми (19,5 *ккал/М*) и очень близкими к энергиям активации соответствующих реакций изопропилового спирта над V_2O_3 (20,9 и 20,6 *ккал/М*).

Если предположить, что образование предельных происходит согласно второму механизму (непосредственного восстановления спирта), то величина ε дегидратации этилового спирта повышается до 26, 8 *ккал/М*, становясь очень близкой к соответствующему значению ε для изопропилового спирта (27,5 *ккал/М*).

Таким образом в зависимости от пересчета согласно первому или второму механизму изменяется лишь величина ε дегидратации, при этом одинаково для обоих спиртов. Близость величин ε для обоих спиртов еще раз подтверждает структурные принципы мультиплетной теории катализа, а именно, одинаковую ориентацию молекул [20].

На основании полученных данных по энергиям активации дегидрогенизации и дегидратации спиртов и дегидрогенизации циклогексана можно произвести расчет энергетических барьеров реакций — $E = {}^4/_3\ \varepsilon$ и энергий связей Н, С и О с каталитически активными центрами окиси ванадия (V_2O_3).

Расчет энергий связи. Расчет энергий связи производился по формулам (1) и (2) работы [21]. Величины энергий связи С—Н, С—О и О—Н взяты из монографии Коттрелла [22].

Величины энергий связи Q с катализатором, рассчитанные по ε для дегидрогенизации циклогексана, дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта (I) и соответственно этилового спирта (II) оказываются равными:

а) с учетом первого механизма вторичной реакции:

$$\text{(I)}\ Q_{\text{нк}}=54{,}4;\ Q_{\text{ск}}=20{,}6;\ Q_{\text{ок}}=44{,}9\ \textit{ккал/М},$$

$$\text{(II)}\ Q_{\text{нк}}=54{,}1;\ Q_{\text{ск}}=20{,}6;\ Q_{\text{ок}}=47{,}2\ \textit{ккал/М}$$

б) с учетом второго механизма вторичной реакции:

$$\text{(I)}\ Q_{\text{нк}}=58{,}5;\ Q_{\text{ск}}=16{,}2;\ Q_{\text{ок}}=40{,}1\ \textit{ккал/М},$$

$$\text{(II)}\ Q_{\text{нк}}=58{,}9;\ Q_{\text{ск}}=15{,}7;\ Q_{\text{ок}}=41{,}6\ \textit{ккал/М}$$

Реакции над недовосстановленной до V_2O_3 окисью ванадия. Все приведенные выше результаты были найдены при исследовании катализатора, полученного в результате полного восстановления V_2O_5 до V_2O_3 (образец I). Наряду с этим исследовалась также активность образцов катализаторов, не восстановленных полностью до V_2O_3 (образцы 2, 3, 4), которые, согласно рентгеновскому анализу, содержали наряду с V_2O_3 промежуточные высшие окислы ванадия. Результаты опытов с изопропиловым спиртом над такими катализаторами представлены в табл. 4. Как видно из табл. 4, характер превращения изопропилового спирта в основном сохраняется: в выделяющемся газе также наблюдается большое количество предельных углеводородов. Однако в этом случае, в газе значительно повышается содержание непредельных углеводородов и дегидратация преобладает над дегидрогенизацией (расчет производился аналогично указанному выше для первого механизма).

Так как при реакции происходит довосстановление катализатора до V_2O_3 за счет выделяющегося в реакции водорода, то проработавший некоторое время катализатор снижает активность в отношении дегидратации и результаты получаются аналогичными результатам превращения изопропилового спирта над V_2O_3 (ср. опыты 105, 110 и 107, 112 в

табл. 4). Согласно рентгенограммам, катализатор действительной после работы представляет собой V_2O_3.

Определение ацетона в катализате дает возможность вычислить степень дегидрогенизации спирта, которая оказывается близкой к степени дегидрогенизации, рассчитанной из данных газового анализа. Величины энергии активации дегидрогенизации, полученные из тех и других данных, оказываются практически одинаковыми (соответственно 20,2 и 20,4 *ккал/М*) и близкими к величинам ε дегидрогенизации этилового спирта над V_2O_3 (19,5 *ккал/М*).

Дегидрогенизация циклогексана над недовосстановленными образцами протекает с разложением; при этом очень небольшая примесь высших окислов к V_2O_3 приводит к тому, что в газе при дегидрогенизации циклогексана значительно повышается содержание предельных углеводородов (до 15—22%) по сравнению 1—3% над V_2O_3.

В проведении опытов большое участие принимала лаборант З. М. Скульская. Рентгеноструктурный анализ катализаторов выполнен под руководстом Р. П. Озерова в НИУИФ, за что авторы приносят ему искреннюю благодарность. Авторы благодарят также Г. В. Исагулянца за участие в обсуждении результатов.

ВЫВОДЫ

1. Исследована активность окислов ванадия в отношении дегидрогенизации циклогексана, дегидрогенизации и дегидратации этилового и изопропилового спиртов. Выяснилось, что относительная дегидрирующая и гидрирующая способность окислов ванадия возрастает как в случае спиртов, так и в случае углеводородов, по мере их восстановления до V_2O_3, и является максимальной для V_2O_3. Соответствующие образцы исследовались рентгенографически.

2. Трехокись ванадия, в интервале температур 450—500°, проводит дегидрогенизацию циклогексана до 10% превращения, при этом, в отличие от пятиокиси ванадия, реакция практически не сопровождается побочными процессами (газ на 97—99% состоит из H_2). Определена энергия активации этой реакции.

3. В отношении спиртов трехокись ванадия оказывает как дегидрирующее, так и дегидратирующее действие, при этом имеет место вторичное взаимодействие с образующимся в реакции водородом. Энергии активации дегидрогенизации и дегидратации этилового и изопропилового спиртов рассчитаны с учетом двух возможных механизмов этой вторичной реакции.

Энергии активации реакций для обоих спиртов оказались близкими между собой, что находится в согласии с мультиплетной теорией катализа.

4. Определены энергии связи атомов H, C и O с каталитически активными центрами трехокиси ванадия.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.VII.1958
Дополнения внесены
14.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Ж. общ. химии **16**, 793 (1946).
2. П. Сабатье, Катализ в органической химии, Госхимтехиздат, М., 1932.
3. Итал. пат. 351120 05.21, 1937; Итал. пат. 352327, 06.19 1937; Universal Oil Product Co. Франц. пат. 825816; Chem. Abstrs. 32, 6664 (1938); J. G. Wulff, A. G. Farbenindustrie; Герм. пат. 596094, 05. 1934.
4. А. В. Лозовой, С. А. Сенявин и А. Б. Воль-Эпштейн, Ж. прикл. химии **28**, 175 (1955).
5. Г. Д. Любарский и М. Я. Каган, Докл. АН СССР, **29**, 574 (1940).

6. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Т. Ф. Буланова и Н. Д. Зелинский, Докл. АН СССР, **27**, 658 (1940).
7. E. F. G. Herington, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. **A.184**, 434, 447 (1945).
8. K. A. Briggs, H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2500 (1941).
9. А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, Изд. АН СССР, М.— Л., 1948.
10. А. Ф. Платэ и Г. А. Тарасова, Ж. общ. химии **13**, 21, 36 (1943).
11. А. Ф. Платэ и О. Д. Стерлигов, Ж. общ. химии **13**, 202 (1943).
12. А. Ф. Платэ и Г. А. Тарасова, Ж. общ. химии **15**, 118 (1945).
13. H. S. Taylor, L. M. Yeddanapalli, Bull. Soc. Chim. Belg. **47**, 162 (1938).
14. А. А. Баландин и Н. П. Егорова (Соколова), Докл. АН СССР **57**, 255 (1947).
15. V. I. Komarewsky, C. F. Price, K. J. K. Coley, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 238 (1947).
16. H. A. Doyal, O. W. Brown, J. Phys. Chem. **36**, 1549 (1932).
17. В. А. Комаров и Н. П. Тимофеева, Ж. общ. химии **26**, 3306 (1956).
18. V. I. Komarewsky, D. Miller, Adv. in Catalys. **9**, 707 (1957).
19. C. T. H. Stoddart, C. Kemball, J. Coll. Sci. **11**, 532 (1956).
20. А. А. Баландин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1942**, 25.
21. А. А. Баландин и А. А. Тостопятова, Ж. физ. химии **30**, 1367 (1956).
22. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. А. БАЛАНДИН и Н. М. НАЗАРОВА

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА ЭТИЛЕНОМ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

При взаимодействии изобутана с этиленом в присутствии таких катализаторов, как хлористый алюминий [1] или фтористый водород, с добавкой трехфтористого бора [2] образуется алкилат, гексановая фракция которого в основном состоит из 2,3-диметилбутана. Выход гексановой фракции составляет ~45% жидкого продукта. В отличие от этого в реакции термического алкилирования [3] изобутана этиленом под давлением (510°, 315 *атм*) образуется алкилат, гексановая фракция которого в основном (на 80%) состоит из 2,2-диметилбутана; одновременно образуется 20% 2-метилпентана. Выход гексановой фракции ~30%. Таким образом, в этих условиях этилен присоединяется главным образом к третичному С-атому изобутана, с образованием 2,2-диметилбутана

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}H}}} + CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_2{-}CH_3,$$

и в меньшей степени к первичному ,

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

В процессе высокотемпературного алкилирования (427°, 200 *атм*) в присутствии гомогенного катализатора, 1—3% хлор- или нитропроизводных парафина [4], основным компонентом гексановой фракции также является 2,2-диметилбутан. Выход гексановой фракции 43%. При взаимодействии н.бутана с этиленом в этих же условиях образуется 3-метилпентан — продукт присоединения к вторичному С-атому.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 + CH_2{=}CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

с почти в 2 раза меньшим выходом (28%). Как было показано нами [5—8], в присутствии твердых катализаторов — окиси алюминия или алюмосиликата — при высоких температурах и давлениях (450°, 300—500 *атм*) присоединение олефина к нормальному парафину протекает преимущественно к С-атому в положении 2, например

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + CH_2{=}CH{-}CH_3 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3.$$

В настоящей работе изучалось алкилирование изобутана в присутствии окисноалюминиевого катализатора при высокой температуре под давлением. Полученные данные показывают, что в этих условиях этилен и пропилен взаимодействуют с изобутаном преимущественно по третичному и в меньшей степени — по первичному атому углерода. Удалось выделить и октановую фракцию, которая в основном представляла собой продукт алкилирования образовавшегося 2,2-диметилбутана. Однако на этой стадии алкилирование идет по первичному С-атому неразветвленного конца углеродной цепи

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3.$$

Этот факт подтверждает ранее установленный нами [8] ступенчатый характер процесса алкилирования. Следует отметить, что в присутствии, например серной кислоты, углеводороды с четвертичным С-атомом (неогексан и 2,2,4-триметилпентан) не вступают в реакцию с олефинами [9]. При термическом алкилировании изобутана этиленом хотя и была получена октановая фракция (9% от веса алкилата), но состав ее не исследовался.

Представляется интересным сопоставить выходы основного продукта первичного алкилирования, полученные при алкилировании н.бутана и изобутана этиленом в различных условиях опыта. В присутствии окиси алюминия продукт алкилирования н.бутана этиленом по вторичному С-атому (2-метилпентан) образуется с бо́льшим выходом (29 вес. %), чем продукт алкилирования изобутана этиленом по третичному С-атому 2,2-диметилбутан (20%). Наоборот, в присутствии гомогенных катализаторов [4] выход тех же продуктов составляет соответственно 26 и 43%.

В процессе термического алкилирования проводилось сравнение легкости присоединения олефина к вторичному и третичному С-атомам парафина на примере взаимодействия пропана и изобутана с этиленом [3]. Найдено, что и в этих условиях выход первичного продукта алкилирования по третичному атому углерода больше, чем по вторичному.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в проточных условиях на установке, описанной ранее [5]. Применялся окисноалюминиевый катализатор, приготовленный следующим образом: окись алюминия, пропитанная водным раствором бифторида калия (10% к весу Al_2O_3) и прокаленная в токе воздуха при 400° до удаления свободной фтористоводородной кислоты, дважды обрабатывалась серной кислотой (1 : 1) и промывалась до удаления SO_4'' [6].

Реакция проводилась с промышленной изобутановой фракцией (81,2% изобутана, 12,4% н.бутана, 6,4% пропана) и с этиленом, содержавшим 8,7% этана. Полученные в опытах алкилаты освобождались от изобутана и фракционировались на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок. Содержание непредельных во фракциях алкилата определялось бромным методом [10]. Отдельные узкие фракции подвергались отделению от непредельных хроматографией на силикагеле и дальнейшему анализу методом комбинационного рассеяния света *.

В табл. 1 приводятся условия опытов, степень превращения этилена и выходы алкилатов. Из табл. 1 видно, что при 450° алкилирование

* Анализ фракций методом КРС проводился Ю. П. Егоровым и Г. К. Гайворонской.

Таблица 1

Номер опыта	Температура в °С	Давление в *атм*	Содержание этилена в смеси в вес. %	Продолжител. опыта в мин.	Объемная скорость	Степень превращ. этилена в %	Выход алкилата в вес. %	
							на пропущен. этилен	на собран. продукты
1	450	300	12,4	240	1400	66	59	7,3
2	450	300	15,0	330	1350	74	71	10,7
3	450	500	10,2	165	1350	55	63	10,2
4	450	500	10,2	320	1350	72	110	11,2

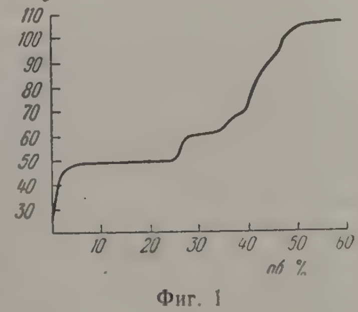
* В литрах газа на 1 *л* катализатора в час.

может быть осуществлено уже при 300 *атм* давления. При повышении давления с 300 до 500 *атм* (опыты 3 и 4) выход алкилата увеличился с 63 до 110%, считая на взятый в реакцию этилен. При повышении содержания этилена в смеси выход алкилата повышается (опыты 1—3). В алкилате опыта 2 определено 24% гексановой фракции (т. кип. 47—70°); половина ее перегналась в интервале 48—49°.

Таблица 2

Т. кип. фракции в °С	Опыт 2 при 300 *атм*			Опыт 4 при 500 *атм*		
	колич. в вес. %	n_D^{20}	бромное число	колич. вес. %	d_4^{20}	бромное число
26,3—47	4,3	1,3680	53	3,6	1,3652	40
47 —52	11,5	1,3681	6	20,0	1,3672	7
52 —57	1,1	1,3710	25	1,0	1,3697	21
57 —62	6,4	1,3756	17	7,4	1,3723	16
62 —70	5,3	1,3890	90	4,8	1,3849	73
70 —100	9,2	1,3965	69	8,3	1,3967	59
100 —106	10,5	1,3962	13	11,8	1,3945	9
Остаток	51,7	—	—	43,7	—	—

В табл. 2 дана характеристика отдельных фракций алкилатов, полученных в опытах 2 и 4. На фиг. 1 приведена кривая фракционирования катализата опыта 4. На кривой отчетливо видны три горизонтальных участка, соответствующих температурам кипения трех образовавшихся продуктов реакции алкилирования. В алкилате опыта 4, проведенного при 500 *атм*, содержание гексановой фракции составило 33% от веса катализатора; 60% ее перегналось в интервале 48—49°.



Фиг. 1

Фракция, свобожденная от непредельных имела n_D^{20} 1,3673 d_4^{20} 0,6491 и частоты спектра КРС в $см^{-1}$: 346 (0), 361 (0), 415 (1), 493 (1), 712 (10), 880 (4), 939 (6), 1018 (1), 1076 (1), 1230 (4ш), 1264 (5), 1318 (1), 1449 (3), 1464 (6). Эти свойства соответствуют 2,2-диметилбутану.

Кроме неогексана из гексановой фракции было выделено ~25% 2-метилпентана с т. кип. 59,6—61,8°; n_D^{20} 1,3715; d_4^{20} 0,6549 и частотами спектра КРС в $см^{-1}$: 322 (3ш), 385 (0), 449 (7), 792 (0), 823 (9), 961 (0), 891 (3ш), 994 (0), 957 (5), 1010 (1), 1045 (7), 1068 (1), 1103 (4), 1146 (6), 1172 (3), 1199 (1), 1240 (0), 1300 (5ш), 1341 (4), 1362 (0), 1386 (1), 1451 (10), 1466 (10).

В процессе фракционирования кроме гексановой была выделена также октановая фракция с т. кип. 105—106,5° в количестве 10—11% вес; после

отделения непредельных она имела n_D^{20} 1,3940; d_4^{20} 0,6968 и частоты спектра КРС в $см^{-1}$: 307 (5), 498 (2), 737 (1), 753 (8), 873 (2), 894 (3), 911 (5), 933 (7), 1015 (0), 1060 (5), 1089 (0), 1101 (5), 1141 (1ш), 1197 (7ш), 1315 (5), 1389 (1), 1450 (9), 1469 (8). Эти свойства соответствуют 2,2-диметилгексану.

Пропилен в присутствии окисноалюминиевого катализатора также взаимодействует с изобутаном по месту третичного атома углерода [11]. В этом опыте была использована промышленная фракция, содержавшая 81,2% изобутана, 12,4% н. бутана и 6,4% пропана. Концентрация пропилена в реакционной смеси составляла 16,5 вес.%. В опыте при 450° и 500 *атм* был получен алкилат с выходом в 70%, считая на пропущенный пропилен. Бромное число алкилата 66. Гептановая фракция алкилата (70—100°) составляла 24 вес. % и имела n_D^{20} 0,6928 и d_4^{20} 1,3894; ~40% ее (9,7% веса алкилата) перегналось в узком интервале 77—82°. Судя по температуре кипения, в этой фракции содержится 2,2-диметилпентан — продукт присоединения пропилена к третичному атому изобутана. Из алкилата, полученного в этих же условиях из н. бутана и пропилена, была выделена в количестве 22% фракция с т. кип. 89—92°, содержавшая 3-метилгексан — продукт присоединения пропилена по месту вторичного С-атома н. бутана.

Таким образом, с окисноалюминиевым катализатором, в отличие от гомогенных катализаторов, алкилирование пропиленом по третичному С-атому изобутана протекает несколько труднее, чем по вторичному С-атому н.бутана.

ВЫВОДЫ

1. В присутствии окиси алюминия при повышенных температуре и давлении этилен взаимодействует с изобутаном преимущественно по месту третичного С-атома, и в меньшей мере — по первичному. При этом образуется 2,2-диметилбутан и 2-метилпентан.

2. Получающийся в реакции неогексан также взаимодействует с этиленом с образованием 2,2-диметилгексана, что указывает на ступенчатый характер процесса алкилирования.

3. В присутствии окисноалюминиевого катализатора олефин (этилен, пропилен) присоединяется к третичному С-атому изобутана труднее, чем к вторичному атому углерода в н.бутане.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. V. N. Ipatieff, H. Pines, A. V. Grasse, V. I. Comarevsky, J. Amer. Chem Soc. 58, 913 (1936).
2. V. N. Ipatieff, A V. Grosse, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1616 (1935).
3. F. E. Frey, H. J. Hepp, Industr. and Engng Chem. 28, 1439 (1936).
4. A. A. O'Kelly, A. N. Sachanen, Industr. and Engng Chem. 38, 462 (1946).
5. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Н. М. Назарова, Докл. АН СССР **96**, 1011 (1954).
6. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Н. М. Назарова, Докл. АН СССР, **105**, 1270 (1955).
7. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Н. М. Назарова, Докл. АН СССР **109**, 105 (1956).
8. Н. М. Назарова, А. А. Баландин и Л. Х. Фрейдлин, Докл. АН СССР **121**, 865 (1958).
9. S. H. McAllister, J. Anderson, S. A. Ballard, W. E. Rose, J. Organ. Chem. **6**, 647 (1941).
10. Г. Д. Гальперн, Тр. Ин-та нефти АН СССР **4**, 141 (1954).
11. Н. М. Назарова, Диссертация, Ин-т орган. химии АН СССР, 1956, стр. 96.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

М. Г. ГОНИКБЕРГ и Б. С. ЭЛЬЯНОВ

К ВОПРОСУ ОБ УЧАСТИИ РАСТВОРИТЕЛЯ В АКТИВИРОВАННОМ КОМПЛЕКСЕ В РЕАКЦИЯХ МЕНШУТКИНА

СООБЩЕНИЕ 1. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПИРИДИНА С ЙОДИСТЫМ ЭТИЛОМ В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 2000 *КГ/СМ*²

Вопрос о роли растворителя в реакциях Меншуткина обсуждается в литературе в течение нескольких десятилетий. В 1948 г. Свэн и Эдди [1] пришли к заключению, что эти реакции протекают по тримолекулярному механизму, причем в активированном комплексе, наряду с молекулами амина и галоидалкила, участвует также одна молекула растворителя, сольватирующая атом галоида. Эта точка зрения, однако, не является общепринятой [2]. Напротив, в последнее время неоднократно высказывалось мнение [3—5], что активированный комплекс в реакциях Меншуткина сольватирован почти в той же степени, что и ионы продукта реакции.

Для выяснения вопроса о сольватации активированного комплекса можно воспользоваться данными о влиянии давления на скорость реакции [6]. В случае разбавленных растворов зависимость константы скорости бимолекулярной реакции от давления позволяет найти величину изменения объема системы $\Delta v^{\neq}$ при образовании одного моля активированного комплекса из молекул реагирующих веществ по уравнению:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\Delta v^{\neq}}{RT} + \varkappa\right). \quad (1)$$

Здесь k — константа скорости реакции; $\varkappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$, где V — объем растворителя.

В ряде случаев следует ожидать зависимости величины $\Delta v^{\neq}$ от природы растворителя. Пусть, например, в бимолекулярной реакции молекулы исходных веществ сольватированы в большей степени, чем активированный комплекс. Тогда при образовании активированного комплекса часть молекул растворителя перейдет из сольватных оболочек молекул реагирующих веществ в объем. Этот процесс должен сопровождаться известным увеличением объема, так как в сольватных оболочках молекулы растворителя расположены более плотно, чем в объеме самого растворителя. Если же активированный комплекс более сольватирован, чем исходные молекулы, то объемный эффект, обусловленный переходом молекул растворителя в сольватную оболочку активированного комплекса, будет иметь отрицательную величину. Указанное обстоятельство, естественно, должно отразиться на величине Δv .

В настоящей работе изложены результаты изучения кинетики реакции пиридина с йодистым этилом

$$C_5H_5N + C_2H_5J \rightarrow C_5H_5NC_2H_5J$$

в этиловом спирте при высоких давлениях. Полученные данные в соче-

тании с результатами некоторых других измерений (см. сообщение 2) позволяют приближенно оценить степень сольватации активированного комплекса в изученной реакции Меншуткина. Влияние давления на константу скорости реакции пиридина с йодистым этилом в этиловом спирте при 60° было изучено ранее в работе [7]. Авторы нашли, что при этой температуре константа скорости возрастает в 4,9 раза при повышении давления с атмосферного до 3000 *кг/см*^{2}. К сожалению, измерения константы скорости реакции в цитированной работе были проведены только при этих двух давлениях. Между тем для вычисления значения $\Delta v^{\neq}$ по уравнению (1) необходимо построить кривую зависимости логарифма константы скорости от давления. Поэтому в настоящей работе были проведены измерения константы скорости реакции при четырех давлениях (от атмосферного до 2000 *кг/см*^{2}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пиридин, применявшийся нами для реакции, приготовляли сушкой продажного продукта марки „чистый“ над КОН и перегонки его на ректификационной колонке эффективностью 40 теоретических тарелок. Для исследования отбирали фракцию с т. кип. 115,5° (760 *мм*); d_4^{20} 0,9832. Йодистый этил обрабатывали серной кислотой (3 об. ч. H_2SO_4: 1 об. ч. H_2O) и затем перегоняли; т. кип. 72,2—72,4° (760 *мм*); d_4^{20} 1,9375. Этиловый спирт абсолютировали СаО, отгоняли и после окончательного абсолютирования металлическим Са вновь отгоняли; т. кип. 78,4°; d_4^{20} 0,7894; n_D^{20} 1,3614. Ацетон после кипячения с $KMnO_4$ перегоняли на колонке, сушили поташом и повторно перегоняли; т. кип. 55,0° (730 *мм*); d_4^{20} 0,7912; n_D^{20} 1,3591.

Исследование кинетики реакции пиридина с йодистым этилом в этиловом спирте. Кинетические измерения проводились в аппаратуре, описанной в работе [8], при температуре 50 ± 0,1° и давлениях 1, 500, 1000 и 2000 *кг/см*^{2}. Растворы C_5H_5N и C_2H_5J (1 *M*), приготовленные в мерных колбах на 100 *мл* растворением навесок этих веществ в абсолютном этиловом спирте, быстро сливали вместе, и часть полученного раствора заливали в сосуд высокого давления, находящийся в термостате при заданной температуре. Затем в сосуде быстро создавали давление, и момент достижения необходимого давления считали за начало реакции. В оставшейся части раствора определяли начальную концентрацию пиридина. Через определенные промежутки времени из сосуда отбирали пробы по 10 *мл*. В каждом опыте отбирали 4—5 проб; максимальная степень превращения составляла 0,20—0,35. Определение начальной концентрации пиридина в растворе, а также анализ проб в процессе реакции производили по методике, несколько видоизмененной по сравнению с описанной в работе [7]. 10 *мл* пробы исследуемого раствора (при 20°) помещали в коническую колбочку для титрования, добавляли 10 *мл* спирта и такое количество дистиллированной воды, чтобы общий объем раствора после титрования составлял 120 *мл*. Затем пиридин титровали 0,1 *N* раствором HCl с индикатором диметилгельб+метиленблау. Параллельно титровали глухой опыт (100 *мл* воды и 20 *мл* спирта). При каждом давлении проводили 3—4 опыта. Во всех опытах начальные концентрации пиридина и йодистого этила составляли ~0,5 *M* (при 20°). Расчет константы скорости производили по уравнению

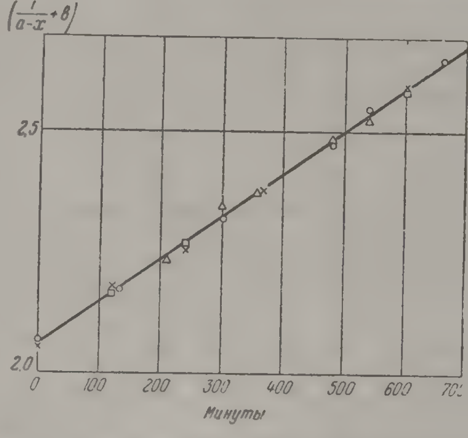
$$k = \frac{1}{\tau}\left[\left(\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}\right)+\frac{a-b}{2}\left(\frac{1}{(a-x)^2}-\frac{1}{a^2}\right)+\frac{(a-b)^2}{3}\left(\frac{1}{(a-x)^3}-\frac{1}{a^3}\right)+\ldots\right], \qquad (2)$$

где a — начальная концентрация C_5H_5N; b — начальная концентрация C_2H_5J; x — концентрация $C_5H_5NC_2H_5J$ в момент времени τ.

Уравнение (2) получено разложением в ряд выражения, получаемого при интегрировании уравнения для скорости бимолекулярной реакции:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a - x)(b - x). \quad (3)$$

Для расчета использовали обычно два первых члена ряда; при этом ошибка вычислений, обусловленная пренебрежением отбрасываемыми членами ряда, была меньше ошибки опыта. При расчете констант скорости учитывалось изменение концентраций вследствие сжатия и повышения температуры до 50° (данные о сжимаемости спирта взяты из [9]). Результаты измерений константы скорости реакции приведены в табл. 1—4. Значения a, b и x определены при атмосферном давлении и 20°.



Фиг. 1. Результаты измерений константы скорости реакции при атмосферном давлении

Некоторая тенденция значений констант, вычисленных по уравнению (2) (см. последний столбец табл. 1—4), к росту с увеличением продолжительности опыта объясняется тем, что раствор, заливаемый в реактор, приобретал нужную температуру лишь по истечении нескольких минут (что было подтверждено прямыми измерениями температуры раствора). Поэтому для нахождения истинной величины константы

Таблица 1

Определение константы скорости реакции при атмосферном давлении

Опыт 1 $a=0{,}5005$; $b=0{,}4984$			Опыт 2 $a=0{,}5017$; $b=0{,}5013$			Опыт 3 $a=0{,}5005$; $b=0{,}5007$			Опыт 4 $a=0{,}5017$; $b=0{,}5000$		
τ в мин	x в $M/л$	$k \cdot 10^4$ в $л \cdot M^{-1}$ мин$^{-1}$	τ в мин	x в $M/л$	$k \cdot 10^4$ в $л \cdot M^{-1}$ мин$^{-1}$	τ в мин	x в $M/л$	$k \cdot 10^4$ в $л \cdot M^{-1}$ мин$^{-1}$	τ в мин	x в $M/л$	$k \cdot 10^4$ в $л \cdot M^{-1}$ мин$^{-1}$
130	0,0249	8,34	210	0,0394	8,37	120	0,0230	8,28	240	0,0448	8,44
300	0,0546	8,46	360	0,0669	8,83	240	0,0436	8,21	365	0,0669	8,72
480	0,0826	8,53	480	0,0856	8,85	360	0,0650	8,57	480	0,0847	8,75
540	0,0941	8,89	540	0,0973	8,54	480	0,0841	8,69	600	0,1023	8,83
660	0,1089	8,74				600	0,1008	8,68			

Примечание. Значения k, полученные в опытах в стальном реакторе при атмосферном давлении, совпали в пределах погрешности измерений, с результатами определения величины k в стеклянном сосуде.

Таблица 2

Определение константы скорости реакции при давлении 500 кг/см²

Опыт 5 $a=0{,}5090$; $b=0{,}5046$			Опыт 6 $a=0{,}4999$; $b=0{,}4679$			Опыт 7 $a=0{,}5039$; $b=0{,}4999$		
τ в мин	x в $M/л$	$k \cdot 10^4$ в $л \cdot M^{-1}$ мин$^{-1}$	τ в мин	x в $M/л$	$k \cdot 10^4$ в $л \cdot M^{-1}$ мин$^{-1}$	τ в мин	x в $M/л$	$k \cdot 10^4$ в $л \cdot M^{-}$ мин$^{-1}$
120	0,0383	13,2	120	0,0331	12,4	120	0,0392	13,8
240	0,0753	14,1	240	0,0644	13,0	240	0,0722	13,7
360	0,1057	14,2	360	0,0966	14,1	360	0,0995	13,4
480	0,1312	14,1	480	0,1138	13,0	480	0,1258	13,7

Таблица 3

Определение константы скорости реакции при давлении 1000 $кг/см^2$

Опыт 8 $a=0{,}4954$; $b=0{,}5010$			Опыт 9 $a=0{,}4962$; $b=0{,}5007$			Опыт 10 $a=0{,}4938$; $b=0{,}5007$		
τ в мин	x в $М/л$	$k \cdot 10^4$ в $л \cdot М^{-1}$ мин$^{-1}$	τ в мин	x в $М/л$	$k \cdot 10^4$ в $л \cdot М^{-1}$ мин$^{-1}$	τ в мин	x в $М/л$	$k \cdot 10^4$ в $л \cdot М^{-1}$ мин$^{-1}$
90	0,0334	15,2	120	0,0533	19,0	90	0,0365	16,8
180	0,0694	17,2	210	0,0845	18,5	180	0,0708	17,6
270	0,1006	17,9	300	0,1124	18,5	270	0,1005	17,9
360	0,1296	18,6	392	0,1391	18,8	360	0,1274	18,3
450	0,1494	18,2	480	0,1663	19,9	450	0,1595	20,0

Таблица 4

Определение константы скорости реакции при давлении 2000 $кг/см^2$

Опыт 11 $a=0{,}5006$; $b=0{,}5012$			Опыт 12 $a=0{,}5022$; $b=0{,}4999$			Опыт 13 $a=0{,}4975$; $b=0{,}5000$		
τ в мин	x в $М/л$	$k \cdot 10^4$ в $л \cdot М^{-1}$ мин$^{-1}$	τ в мин	x в $М/л$	$k \cdot 10^4$ в $л \cdot М^{-1}$ мин$^{-1}$	τ в мин	x в $М/л$	$k \cdot 10^4$ в $л \cdot М^{-1}$ мин$^{-1}$
61	0,0471	30,7	62	0,0491	31,7	60	0,0441	29,3
120	0,0867	31,5	120	0,0921	33,9	120	0,0838	30,6
						180	0,1184	31,4
183	0,1321	35,3	180	0,1307	35,4	241	0,1487	32,0
						300	0,1746	32,6

скорости мы наносили полученные данные на график в координатах «$\frac{1}{a-x}+B, \tau$», где $B=\frac{a-b}{2}\left(\frac{1}{(a-x)^2}-\frac{1}{a^2}\right)$. При этом получались прямые (фиг. 1), по наклону которых были вычислены константы скорости реакции при различных давлениях. Первые точки в каждом опыте лежат несколько выше прямой по причине, указанной выше.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Результаты определения констант скорости изученной нами реакции при различных давлениях, полученные описанным выше графическим методом, приведены в табл. 5.

Из рассмотрения табл. 5 видно, что при увеличении давления константа скорости реакции значительно увеличивается.

В литературе [10—12] имеются указания на то, что при реакциях Меншуткина, наряду с протеканием основного процесса

$$R_3N + R'Hal \xrightarrow{k_1} R_3NR'Hal \qquad (а)$$

возможна также автокаталитическая реакция

$$R_3N + R'Hal + R_3NR'Hal \xrightarrow{k_2} 2R_3NR'Hal \qquad (б)$$

При осуществлении реакции в спиртовом растворе следует также учитывать алкоголиз галоидалкила:

$$R'Hal + R''OH \xrightarrow{k_3} R'OR'' + HHal \qquad (в)$$

Наличие автокаталитической реакции (б) приводило бы к завышенным

значениям константы скорости, рассчитываемой по уравнению (2), причем эта константа должна была бы возрастать по своей величине по мере накопления продуктов реакции.

Протекание реакции алкоголиза (в), напротив, должно приводить к заниженным значениям константы скорости, рассчитываемой по уравнению (2), причем эта константа должна уменьшаться по своей величине по мере увеличения продолжительности опыта.

Таблица 5

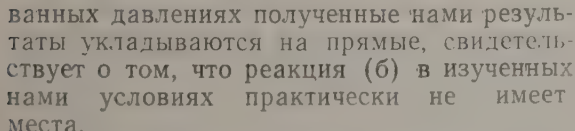
Зависимость константы скорости от давления
($t=50°$)

P в $кг/см^2$	$k_1 \cdot 10^4$ в $л \cdot М^{-1}$ $мин^{-1}$
1	18,80
500	13,2
1000	38,7
2000	2,8

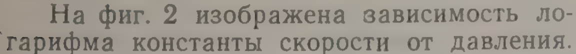
Мы провели реакцию алкоголиза C_2H_5J в абсолютном этиловом спирте при 50° и атмосферном давлении. Начальная концентрация C_2H_5J в растворе составляла 0,5 *М*. Через определенные промежутки времени брались пробы по 10 *мл* раствора, и выделившийся HJ титровался раствором $Ba(OH)_2$.

Константа скорости k_3 оказалась весьма малой и равной $\sim 1{,}10^{-5}$ $мин^{-1}$. В процессе реакции выделялся также свободный йод, количество которого определялось титрованием раствором $Na_2S_2O_3$. Если считать, что все количество йода, определенное таким образом, образовалось из HJ, выделившегося в результате реакции (в), то константа k_3 возрастает приблизительно вдвое.

Можно показать, что такая величина константы скорости алкоголиза C_2H_5J приводит к уменьшению значения константы скорости реакции, вычисляемой по уравнению (2), не более, чем на 2% (при максимальной измеренной конверсии). Это отклонение находится в пределах возможной погрешности наших измерений. Имеющиеся в литературе данные [13] о скорости алкоголиза галоидных алкилов в спиртовых растворах свидетельствуют о том, что константы скорости этих реакций возрастают в 2—3 раза при повышении давления с атмосферного до 2000 $кг/см^2$. Как видно из данных табл. 5, значение k_1 возрастает в том же интервале давлений в 3,8 раза. Таким образом, неточность в определении k_1 не сказывается сколько-нибудь заметным образом на величине $\Delta v^{\neq}$, вычисляемой по уравнению (1). То обстоятельство, что на графиках «$\frac{1}{a-x}+B, \tau$» при всех исследо-



ванных давлениях полученные нами результаты укладываются на прямые, свидетельствует о том, что реакция (б) в изученных нами условиях практически не имеет места.



На фиг. 2 изображена зависимость логарифма константы скорости от давления.

По углу наклона касательных к этой кривой можно вычислить значение $\Delta v^{\neq}$ — изменения объема при образовании одного моля активированного комплекса — на основании уравнения (1). Ниже приведены значения этой величины:

Фиг. 2. Зависимость константы скорости от давления.

κ_p и κ_1 — значения константы соответственно при давлении P и при атмосферном давлении

Давление в $кг/см^2$	1	500	1000	2000
$-\Delta v^{\neq}$ в $см^3/моль$	27,8	22,6	19,1	14,9

Таким образом, значение $(-\Delta v^{\neq})$ уменьшается почти вдвое при повышении давления с атмосферного до 2000 $кг/см^2$.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика реакции пиридина с йодистым этилом в этиловом спирте при 50° и давлениях 1,500, 1000 и 2000 *кг/см*^{2}.

2. Вычислены изменения объема системы при образовании одного моля активированного комплекса в изученной реакции в указанных условиях.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. C. G. Swain, R. W. Eddy, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2989 (1948).
2. C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, N. Y., 1953.
3. S. D. Hamann, Austr. J. Chem. **9**, 533 (1956).
4. С. Глесстон, К. Лейдлер и Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, 1948.
5. S. D. Hamann, Disc. Faraday Soc., N 22, 145 (1956).
6. M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **31**, 875 (1935).
7. R. O. Gibson, E. W. Fawcett, M. W. Perrin, Proc. Roy. Soc. A **150**, 223 (1935).
8. М. Г. Гоникберг, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ф. С. Дьячковский, Г. И. Лихтенштейн и А. А. Опекунов, Ж. физ. химии **30**, 784 (1956).
9. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **49**, 3 (1913).
10. G. H. Grant, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc. **1933**, 1351.
11. В. А. Гольцшмидт и И. В. Потапов, Acta Phys. chim. URSS, **7**, 778 (1937).
12. И. В. Потапов и В. А. Гольцшмидт, Ж. физ. химии **15**, 1094 (1941).
13. H. G. David, S. D. Hamann, Trans. Faraday Soc. **50**, 1188 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИЙ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

Н. С. ЕНИКОЛОПЯН и Г. П. КОНАРЕВА

ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ ПРИ ГАЗОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ПРИРОДА ДВУХ МАКСИМУМОВ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ

Цепная и автокаталитическая природа газофазного окисления углеводородов позволяет широко использовать гомогенные катализаторы как для ускорения процесса, так и для изменения направления реакции [1, 2]. В гомогенном катализе всегда особая роль отводилась окислам азота [3—5].

Эмануэль и Майзус [6], исходя из представления о макроскопических стадиях, показали, что при окислении пропана в присутствии двуокиси азота по ходу реакции наблюдаются два максимума тепловыделения. При окислении метана в присутствии NO_2 появление двух максимумов тепловыделения впервые было отмечено Поляковым и Уризко [7]. Аналогичные явления наблюдали Эмануэль, Маркевич и Майзус при окислении пропана [8], а Эмануэль и Седова [9] — при окислении этана в присутствии гомогенного катализатора.

По представлениям Полякова [10], первый максимум тепловыделения при окислении метана связан с процессом образования формальдегида, так как время наступления первого максимума тепловыделения и время максимальной концентрации формальдегида совпадают. Второй максимум тепловыделения связан с гомогенным окислением продуктов гетерогенного разложения формальдегида, водорода и окиси углерода. Из этих представлений Полякова следует, что появление двух максимумов тепловыделения не связано со спецификой действия добавок NO_2. В таком случае два максимума тепловыделения должны были бы появляться и в реакции окисления метана без добавок NO_2, чего никогда не наблюдалось.

В случае окисления пропана в присутствии HBr Эмануэль и Майзус предсказали и объяснили явление двух максимумов тепловыделения, исходя из теории начальной инициирующей реакции [11]. Согласно этой теории, в результате начальной разветвленной цепной реакции образуется какое-то промежуточное вещество J_0, которое затем разлагается мономолекулярно, инициируя цепи длиной ν. Таким образом, имеются две макроскопические стадии: первая — разветвленная, а вторая — неразветвленная. Однако при протекании сложной реакции в две макроскопические стадии два максимума тепловыделения могут наблюдаться либо в случае, когда обе стадии автокаталитичны, либо в случае, когда каждая из них представляет собой сложный процесс, протекающий в несколько последовательных стадий.

Это можно показать на примере простой неавтокаталитической реакции первого порядка. Рассмотрим реакцию, протекающую в 2 стадии:

$$A \to B \quad (1)$$
$$B \to C \quad (2)$$

Q_1 и Q_2 — тепловые эффекты реакции (1) и (2); k_1 и k_2 — константы скорости этих реакций. Измеренная на опыте разность температур в центре и на стенке реакционного сосуда ΔT пропорциональна скорости тепловыделения, что в свою очередь пропорционально скорости реакции:

$$\Delta T \sim (Q_1 w_1 + Q_2 w_2), \tag{1}$$

где w_1 и w_2 — скорости реакции (1) и (2).

Скорость реакции [1]:

$$w_1 = k_1 A_0 e^{-k_1 t}, \tag{2}$$

где A_0 — начальная концентрация вещества A.

Скорость реакции [2]:

$$w_2 = \frac{k_1 k_2 A_0}{k_2 - k_1}(e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}). \tag{3}$$

Подставив значения w_1 и w_2 в уравнение (1) и продифференцируя его по времени, получим:

$$\frac{d(\Delta T)}{dt} \sim \frac{k_2^2}{k_2 - k_1} Q_2 e^{-k_2 t} - \left(k_1 Q_1 + \frac{k_1 k_2 Q_2}{k_2 - k_1}\right) e^{-k_1 t}. \tag{4}$$

Из уравнения (4) видно, что при протекании реакции в две стадии (обе стадии неавтокаталитичны) независимо от соотношения между k_1 и k_2 и Q_1 и Q_2 скорость тепловыделения может иметь только один максимум. Время наступления максимального тепловыделения будет:

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2^2 Q_2}{k_1(k_2 - k_1)Q_1 + k_1 k_2 Q_2}.$$

Расчеты показывают, что если первая стадия автокаталитична, а вторая нет, то имеется только один максимум. Если первая стадия неавтокаталитична, а вторая автокаталитична, то кривая скорости тепловыделения может иметь один минимум и один максимум.

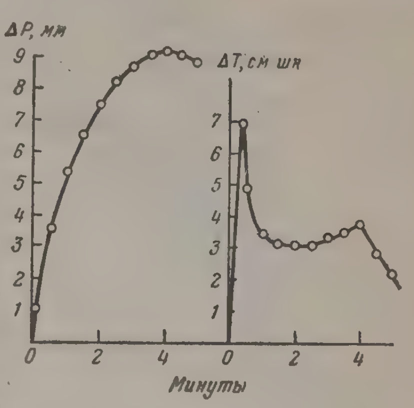
Таким образом, хотя представление Эмануэля о макроскопических стадиях в принципе удовлетворительно объясняет появление двух максимумов тепловыделения, необходимо, однако, выяснить, какая из этих макроскопических стадий автокаталитична, какие химические процессы протекают в первой и второй стадиях и т. д. Для выяснения всех этих вопросов удобнее всего исследовать окисление простейшего из углеводородов — метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились на обычной вакуумной кинетической установке с реактором специальной конструкции, приспособленным для применения метода раздельного калориметрирования Ковальского [12]. Разность температур в центре и на стенке реакционного сосуда измерялась при помощи высокочувствительного гальванометра.

На фиг. 1 показана характерная кинетическая кривая изменения давления и скорости тепловыделения при окислении метана в стехиометрической смеси его с кислородом при температуре 465°, давлении 225 *мм* и концентрации NO_2 1%. Как видно, реакция практически начинается без периода индукции и заканчивается (по ΔP) в момент появления второго максимума. В зависимости от условий опыта (температуры, давления, концентрации катализатора и т. д.) высота, ширина и взаимное расположение первого и второго максимумов могут изменяться.

На фиг. 2 представлены кинетические кривые изменения давления и ΔT в зависимости от общего давления исходной стехиометрической смеси (с содержанием 1% NO_2) при температуре 465°. Как видно, с ростом общего давления величина первого максимума растет, но время наступления его не изменяется. Второй же максимум с ростом давления сдвигается в сторону больших времен контакта, причем одновременно абсолютная величина пика растет.

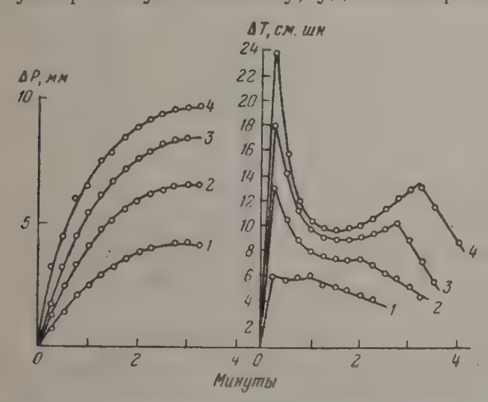


Фиг. 1. Зависимость ΔP и ΔT от времени для смеси $CH_4+2O_2+1\%NO_2$ при $T=465°$ и $P=255$ *мм*

С изменением концентрации гомогенного катализатора NO_2 при постоянном давлении исходной смеси наблюдается обратная картина: с ростом концентрации NO_2 время наступления второго максимума уменьшается (фиг. 3). Тот факт, что время достижения первого максимума не зависит от концентрации NO_2 (фиг. 2 и 3), свидетельствует о том, что наблюдаемый на опыте максимум, по-видимому, связан с инерцией гальванометра. Поскольку измерение ΔT начинается с нуля, на опыте всегда будет появляться первый максимум независимо от истинной формы кинетической кривой, как это видно из фиг. 4,*а*. Если время релаксации гальванометра большое, то наблюдаемый максимум всегда будет меньше истинного (фиг. 4,*в*).

Кинетическое изучение реакции газофазного нитрования углеводородов показывает, что взаимодействие NO_2 с метаном при наших условиях опыта происходит примерно за несколько секунд. Окисление же метана без NO_2 в таких же условиях происходит крайне медленно. Нами было показано, что при $T=465°$ и давлении реакционной смеси 225 *мм* период индукции достигает 20 мин. В присутствии же NO_2 реакция завершается за несколько минут.

Исходя из совокупности этих экспериментальных фактов, мы выдвинули рабочую гипотезу, удовлетворительно объясняющую природу двух максимумов тепловыделения при каталитическом окислении углеводородов; она в основных своих чертах совпадает с теорией начальной инициирующей стадии Эмануэля [11]. Согласно этой гипотезе, первый максимум тепловыделения связан с быстрой (при этих температурах) реакцией NO_2 с метаном. Второй максимум есть результат реакции окисления метана, сильно катализированной какими-то продуктами, образующимися при взаимодействии метана с окислами азота. Данная работа посвящена проверке правильности этой гипотезы.

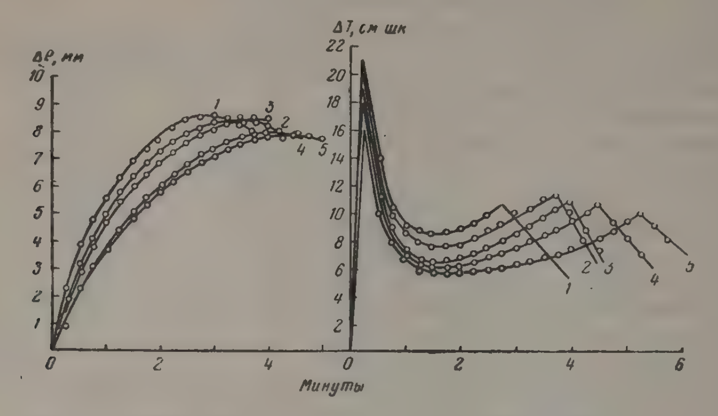


Фиг. 2. Зависимость ΔP и ΔT от общего давления смеси в реакционном сосуде для смеси $CH_4+2O_2+1\%NO_2$ при $T=465°$:

1 — 100 *мм*; *2* — 150 *мм*; *3* — 205 *мм*; *4* — 270 *мм*

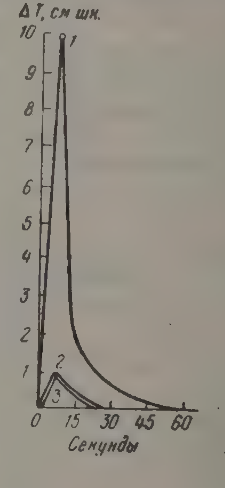
Если наше предположение верно, то при взаимодействии метана с NO_2 (без кислорода) в наших условиях должно наблюдаться появление только одного первого максимума, что действительно и наблюдалось на опыте (фиг. 5, кривая *1*). Для чистого метана (фиг. 5, кривая *2*) и смеси метана с NO (фиг. 5,

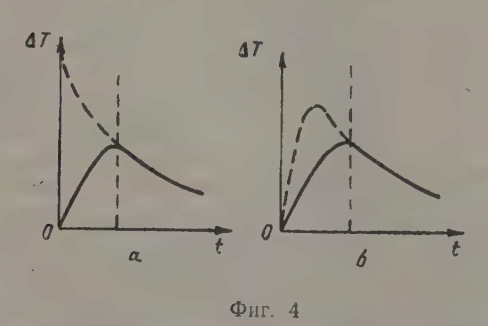
кривая 3) также получаются максимумы, по величине значительно меньшие, которые могут быть вызваны чувствительностью гальванометра. Сопоставление ΔT для указанных смесей свидетельствует о том, что в случае смеси метана с NO_2 регистрируется действительное тепловыделение.



Фиг. 3. Зависимость ΔP и ΔT от концентрации NO_2 в реакционной смеси CH_4+2O_2 при $T=465°$ и $P=225$ *мм*;
1 — NO_2 1%; *2* — NO_2 0,9%; *3* — NO_2 0,82%; *4* — NO_2 0,73%; *5* — NO_2 0,66%

Добавление к смеси CH_4+NO_2 некоторого количества кислорода должно вызвать окислительную реакцию, что в свою очередь приводит к появлению второго максимума на кривой тепловыделения. Из фиг. 6 видно, что с ростом концентрации кислорода окислительная реакция усиливается и, наконец, появляется второй максимум, хотя концентрация NO_2 несколько падает. Обращает на себя внимание тот факт, что несмотря на падение концентрации NO_2 с увеличением содержания кислорода первый максимум растет. Это может быть объяснено двумя причи-





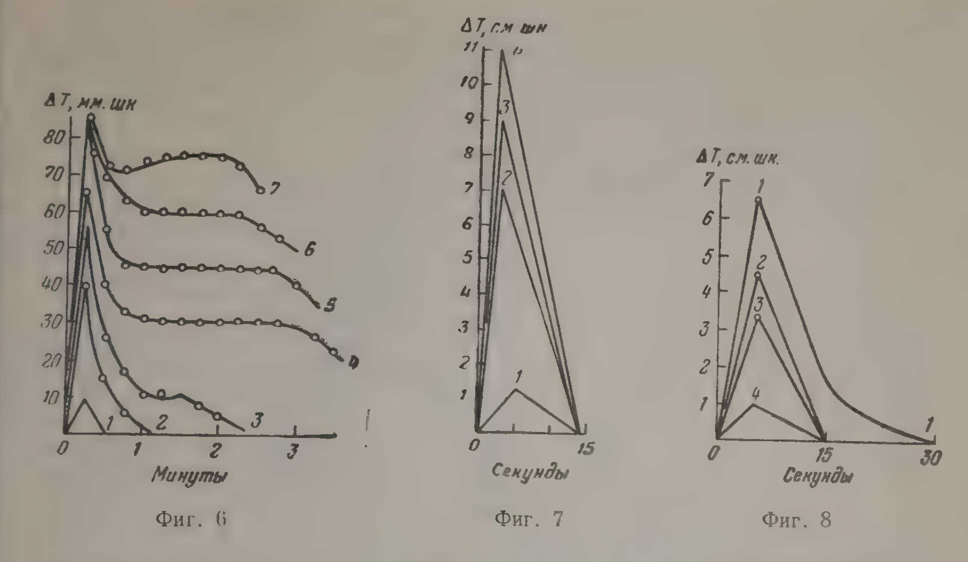
Фиг. 4

Фиг. 5

Фиг. 4. Положение наблюдаемого максимума тепловыделения в зависимости от формы кинетической кривой:
а — истинная кривая не имеет максимума; *б* — истинная кривая имеет максимум

Фиг. 5. Зависимость ΔT от времени контакта для смеси CH_4+NO и CH_4+NO_2 при $T=465°$ и $P=225$ *мм*;
1 — CH_4 + 20% NO_2; *2* — CH_4 — чистый; *3* — CH_4 + 20% NO

нами: 1) с ростом концентрации кислорода равновесие в реакции $2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$ сдвигается вправо и увеличивается концентрация NO_2; 2) в области первого максимума наряду с реакцией NO_2 с метаном одновременно протекает и реакция окисления.



Фиг. 6 Фиг. 7 Фиг. 8

Фиг. 6. Зависимость ΔT от времени для смеси CH_4+NO_2 при добавках кислорода при $T=465°$ и $P=225$ *мм*:

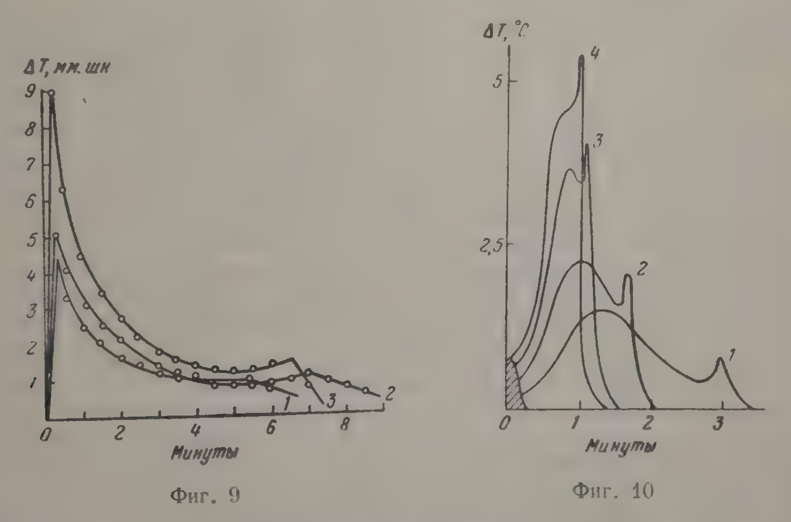
1 — чистый метан; 2 — CH_4 + 4% NO_2; 3 — CH_4 + 3,6% NO_2 + 10% O_2; 4 — CH_4 + 3,25% NO_2 + + 20% O_2; 5 — CH_4 + 2,92% NO_2 + 30% O_2; 6 — CH_4 + 2,64% NO_2 + 40% O_2; 7 — CH_4 + 2,37% NO_2 + 50% O_2

Фиг. 7. Зависимость ΔT от времени при добавках к метану хлора, при $T=465°$ и $P=225$ *мм*:

1 — чистый метан; 2 — CH_4 + 6 *мм* Cl_2; 3 — CH_4 + 10 *мм* Cl_2; 4 — CH_4 + 25 *мм* Cl_2

Фиг. 8. Зависимость ΔT от времени для смеси CH_4+Br_2 при $T=465$ и $P=225$ *мм*:

1 — 9,2% Br_2; 2 — 4,6% Br_2; 3 — 2,3% Br_2; 4 — чистый CH_4



Фиг. 9 Фиг. 10

Фиг. 9. Зависимость ΔT от времени для реакции $CH_4 + 2O_2$ при $T = 465°$ и $P=225$ *мм* при добавках Br_2:

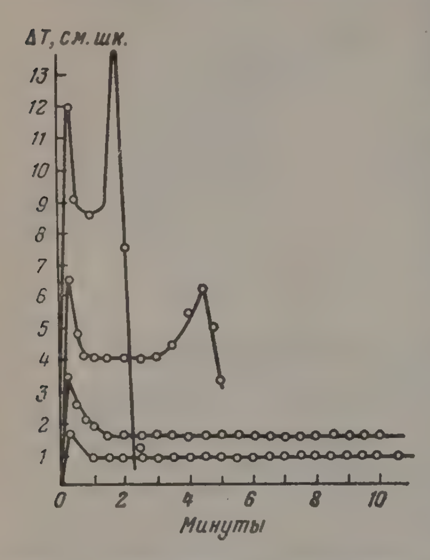
1 — следы брома; 2 — 4% Br_2; 3 — 10% Br_2

Фиг. 10. Влияние окислов азота на окисление метилового спирта в кварцевом сосуде при $T = 480°$ и $P = 105$ *мм*; смесь: CH_3OH—52,5 *мм* и O_2 — 52,5 *мм*:

1 — 0,3% NO_2; 2 — 0,52% NO_2; 3 — 0,67% NO_2; 4 — 0,79% NO_2

Если действительно первый пик обусловлен реакцией CH_4 с NO_2, а второй — окислением метана, то, по-видимому, должны быть какие-то другие вещества (катализаторы), которые при наших условиях (температуры и давления) реагируют с метаном с большей скоростью, чем катализируемая ими реакция окисления метана. В этом случае должно наблюдаться появление двух максимумов тепловыделения. Такими катализаторами оказались: Cl_2, Br_2, HCl и HBr. Изменения ΔT со временем при реакциях взаимодействия Cl_2 и Br_2 с метаном показаны на фиг. 7 и 8. На фиг. 9 отчетливо видно появление второго максимума при реакции окисления метана, катализированного добавками Br_2.

Если наши представления правильны, то должны существовать процессы, в которых NO_2 не реагирует (или медленно реагирует) с веществом, подвергающимся окислению. Таким процессом оказалось гомогенное окисление метилового спирта. Известно, что нитрование спиртов — медленный процесс. Поэтому небольшие добавки NO_2 к смеси метилового спирта с кислородом на окисление действуют слабо но приводят к появлению второго максимума, связанного с взаимодействием NO_2 со вторичными продуктами окисления, реакции которых, по-видимому, сильно катализируются NO_2. На фиг. 10 отчетливо видно появление второго максимума после максимума, характеризующего окисление самого метилового спирта *.



Фиг. 11. Зависимость ΔT от времени для реакции $CH_4+2O_2+1\%$ NO_2 при обработке поверхности сосуда тетраборатом калия; $P=225$ *мм*; нижняя кривая соответствует $T_1 = 442°$; вторая — $T_2 = 465°$; третья — $T_3 = 491°$; четвертая — $T_4 = 515°$

В работах Полякова [7] было показано, что обработка стенок реакционного сосуда тетраборатом калия снимает второй максимум. Этот факт резко противоречит нашим представлениям, согласно которым второй максимум связан с процессом окисления метана. Повторив опыты Полякова, мы убедились, что достаточно немного увеличить температуру, как снова появляется второй максимум (фиг. 11). Следовательно, тетраборат калия влияет только на дальнейшую реакцию окисления.

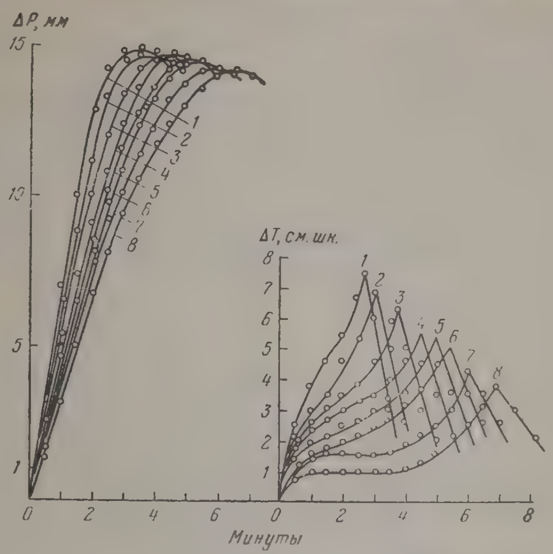
Таким образом, появление двух максимумов тепловыделения при окислении метана с добавками NO_2 связано с взаимодействием NO_2 с метаном (первый максимум) и дальнейшим окислением метана в конечные продукты (второй максимум). Очевидно, в результате реакции NO_2 с метаном образуется какое-то промежуточное вещество, которое далее катализирует реакцию окисления метана. Тщательный химический анализ продуктов реакции с метаном показал, что таким веществом является нитрометан. Полярографический анализ показал, что приблизительно половина поданного NO_2 переходит в нитрометан.

Если справедливо утверждение, что первый максимум связан с реакцией образования нитрометана, а второй — с реакцией окисления, катализированной нитрометаном, то при добавках в метанокислородную смесь нитрометана должно наблюдаться появление только одного второго максимума. На фиг. 12 приведены кинетические кривые тепло-

* Данные по окислению метилового спирта взяты из дипломной работы студента И. Бельговского.

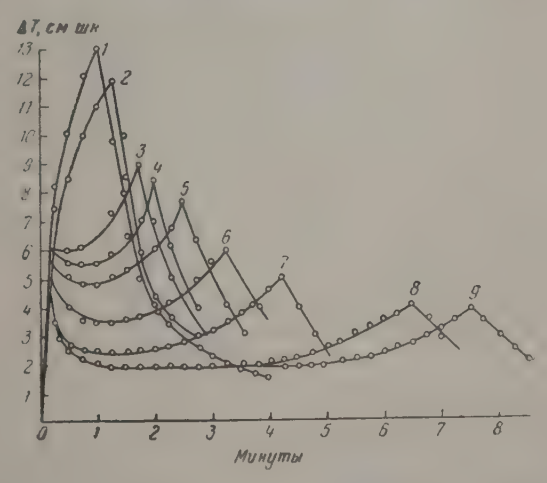
выделения в зависимости от концентрации нитрометана. С ростом концентрации нитрометана сокращается время появления и растет величина второго максимума.

Если к смеси $CH_4+2O_2+CH_3NO_2$ добавить NO_2, должно наблюдаться появление первого максимума тепловыделения, так как NO_2 независимо от реакции окисления взаимодействует с метаном, приводя к образованию первого максимума. На фиг. 13 представлены кривые тепловыделения для смеси $CH_4+2O_2+1\%$ NO_2 с различными добавками CH_3NO_2. Как видно, с уменьшением концентрации нитрометана обра-



Фиг. 12. Зависимость ΔP и ΔT от добавок нитрометана в реакционную смесь при $T=465°$ и $P=225$ *мм* в количествах:

1 — 3%; 2 — 27%; 3 — 245%; 4 — 2,21%; 5 — 1,99%; 6 — 1,8%; 7 — 1,62%; 8 — 1,46%



Фиг. 13. Зависимость ΔT от времени для смеси $CH_4+2O_2+1\%$ NO_2 при $T=465°$, $P=225$ *мм* при разных добавках нитрометана в количествах:

1 — 8 *мм*; 2 — 7,2 *мм*; 3 — 6,5 *мм*; 4 — 5,85 *мм*; 5 — 5,25 *мм*; 6 — 4,73 *мм*; 7 — 4,25 *мм*; 8 — 3,81 *мм*, 9 — 0 *мм*

зуется первый максимум, далее протекает реакция окисления, приводящая к появлению второго максимума.

Подробное исследование влияния CH_3NO_2 на окисление метана будет предметом следующего сообщения.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика тепловыделения при окислении метана в присутствии NO_2 и CH_3NO_2.
2. Установлено наличие двух максимумов тепловыделения, связанных с реакциями NO_2 с метаном (первый максимум) и окислением метана (второй максимум).
3. Гомогенные катализаторы Cl_2, Br_2, HCl, HBr также дают два максимума тепловыделения.
4. В результате реакции NO_2 с метаном образуется нитрометан, который катализирует реакцию окисления метана.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
15.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии **30**, 788 (1956).
2. F. Rust, W. Vaughan, Industr. and Engng Chem. **41**, 2597 (1949).
3. Н. С. Ениколопян, Л. В. Кармилова, Н. А. Клейменов А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян, Ж. прикл. химии (в печати).
4. C. H. Bibb, H. L. Lucas, Industr. and Engng Chem. **21**, 633, (1929).
5. А. А. Анисонян, С. Ф. Гудков, Н. С. Ениколопян, Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян и А. П. Сидоров, Газовая промышленность, № 6, 32 (1957).
6. З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР **95**, 10009 (1954).
7. В. И. Уризко и М. В. Поляков, Докл. АН СССР **95**, 1239 (1954).
8. З. К. Майзус, А. М. Маркевич и Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР **89**, 1049 (1953).
9. Н. М. Эмануэль и М. Ф. Седова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 658.
10. В. И. Уризко и М. В. Поляков, Докл. АН УССР **6**, 397 (1953).
11. Н. М. Эмануэль, Сб. «Вопросы хим. кинетики, катализа, и реакционной способности», Изд АН СССР, М., 1955, стр. 117.
12. М. Л. Богоявленская и А. А. Козальский, Ж. физ. химии **20**, 1325 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

С. М. САМОЙЛОВ и *А. М. РУБИНШТЕЙН*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ WS_2-КАТАЛИЗАТОРОВ

СООБЩЕНИЕ 5. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕСМЕШАННОГО WS_2-КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ФЕНОЛА

В предшествующих сообщениях [1, 2] были описаны результаты детального определения химического и фазового составов, пористой и кристаллической структуры несмешанного WS_2-катализатора. Естественно было попытаться выяснить связь этих свойств и, в первую очередь, содержания серы, т. е. атомного соотношения S : W, с каталитической активностью, а также определить удельную активность несмешанного WS_2-катализатора, поскольку в литературе подобные данные отсутствовали. Кроме того, представляло интерес сопоставить активность с кислотностью WS_2-катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе кроме ранее описанных [1, 2] образцов несмешанного WS_2-катализатора (1, 3, 3_{400}, 4, 5, 6, 6_{400}, 7, 7_{400}, 8, 8_{400}, 9_{20} и 14) были исследованы также образцы 10 и 12, полученные разложением различных партий $(NH_4)_2WS_4$ и использованные в промышленном процессе деструктивной гидрогенизации. В процессе исследования WS_2-катализаторы были откачаны в высоком вакууме при 400°. Нагрев начинался только после достижения остаточного давления, не превышавшего $5 \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст., и осуществлялся со скоростью ~200°/час. При 400° образцы выдерживались не менее 10 час. при $5 \cdot 10^{-5}$ *мм*, после чего охлаждались со скоростью ~150°/час. Откачанные WS_2-катализаторы обозначены прежним номером, но с добавлением индекса, указывающего на температуру термической обработки в вакууме. Образец 13_{400} был получен из образца 12, который до откачивания (при 400°) был помещен на неделю в большой избыток бензола. Образец 9_{20} получен из обработанного сероуглеродом образца 3 откачиванием его при 20°, как было подробно описано в работе [2].

Данные по составу, удельной поверхности и кислотности исследованных образцов приведены в табл. 1. Атомное соотношение S : W было рассчитано по результатам элементарного анализа, сделанного в аналитической лаборатории Института органической химии, которой мы выражаем глубокую благодарность. За исключением образца 9_{20} удельная поверхность WS_2-катализаторов была определена по адсорбции паров азота при температуре кипения жидкого азота и рассчитана по методу БЭТ, как было подробно описано для образцов 3_{400}, 6_{400}, 7_{400} и 8_{400} в нашей прежней работе [1]. Соответствующее значение для образца 9_{20} было получено при помощи динамического метода Рубинштейна и Афанасьева [3, 4] адсорбции бензола при 20° ($\omega_0 = 40$ Å^2) *.

* Для WS_2-катализаторов, не содержавших избыточной серы, оба эти метода дали близкие значения удельной поверхности; например *S*, определенная динамическим методом, оказалась для образца 1_{400} равной 58 *м*²/*г*.

Таблица 1

Состав, удельная поверхность и кислотность исследованных несмешанных WS_2-катализаторов

Номер катализатора	Атомное соотношение S : W	Удельная поверхность в $м^2/г$	Кислотность в эквивалентах $H^{\cdot}/M$	Номер катализатора	Атомное соотношение S : W	Удельная поверхность в $м^2/г$	Кислотность в эквивалентах $H^{\cdot}/M$
1	2,27		$0,79\cdot10^{-3}$	7	2,08		$0,21\cdot10^{-3}$
1_{400}		65	$0,1\cdot10^{-3}$	7_{400}	1,97	23	
3	2,30	3	$1,46\cdot10^{-3}$	8	2,05		$0,14\cdot10^{-3}$
3_{400}	2,006	66	$0,29\cdot10^{-3}$	8_{400}	1,97	3	
4	1,92		$1,24\cdot10^{-3}$	9_{20}	1,96	64	
4_{400}	1,53	49	0,0	10	2,14		$1,56\cdot10^{-3}$
5	2,25		$0,81\cdot10^{-3}$	10_{400}		46	
5_{400}		50		12	2,08		$0,42\cdot10^{-3}$
6	2,16		$0,35\cdot10^{-3}$	12_{400}		31	
6_{400}	2,03	54		13_{400}	2,00	40	

Для определения кислотности образцы WS_2-катализатора помещались на несколько суток в десятикратное по весу количество дистиллированной воды и содержание $H^{\cdot}$ ионов определялось титрованием водной вытяжки 0,1 *N* раствором NaOH с индикатором метилоранжем. Повторная водная вытяжка была с этим индикатором нейтральной. На примере образцов 3 и 4 было показано, что пробы одного и того же катализатора, различно измельченные и хранившиеся в различных условиях, имели совершенно одинаковую кислотность. Следовательно, измеренная кислотность не была случайной, а представляла характерное свойство каждого исследованного образца.

Для сопоставления каталитической активности была выбрана реакция автоклавного гидрирования фенола в условиях, близких к условиям работы WS_2-катализатора в промышленности, а именно при 380° и парциальном давлении $H_2 \sim 220$ *атм*. Реакция проводилась в 0,5-литровом вращающемся автоклаве, в который помещался кристаллический фенол марки «чистый» и исследуемый образец катализатора. Исходное количество фенола составляло во всех опытах 30 *г*, катализатора — 1 *г*, начальное давление H_2—110 ± 6 *атм*. Условия реакции были строго одинаковые: нагревание за 1 час до температуры $380\pm10°$, при которой автоклав выдерживался в течение одного часа, после чего охлаждался при

Таблица 2

Проверка воспроизводимости результатов при определении активности WS_2-катализаторов по реакции гидрирования фенола под давлением

(размер зерна 2,0—1,0 *мм*)

Номер катализатора	Количество фенола Ф в *г*		Давление H_2 в *атм*			$\Delta H_2/\Delta Ф$ в *М* H_2/*М* Ф
	непрореагировавшее	вступившее в реакцию	исходное	после опыта	расход при реакции	
3	5,5	24,5	108	83	25	2,0
3	4,7	25,3	106	80	26	2,0
4	7,7	22,3	108	89	19	1,7
4	9,2	20,8	112	94	18	1,7
10 } пыль	4,4	25,6	109	86	23	1,8
10 } пыль	5,4	24,6	109	86	23	1,8
12 } пыль	12,0	18,0	105	89	16	1,8
12	12,7	17,3	112	96	16	1,8
14	19,1	10,9	110	102	8	1,4
14	18,9	11,1	109	100	9	1,6

Таблица 3

Активность WS_2-катализаторов в реакции гидрирования фенола под давлением при различной степени их измельчения

Номер катализатора	Размер зерна в *мм*	Количество фенола Ф в *г*		Давление H_2 в *атм*			$\Delta H_2/\Delta Ф$ в *М* H_2/*М* Ф
		непрореагировавшее	вступившее в реакцию	исходное	после опыта	расход при реакции	
3	5—3	12,6	17,4	109	87	22	2,5
3	2—1	5,1	24,9	107	81	26	2,1
3	0,5 —0,25	4,1	25,9	109	80	29	2,2
3	0,15—0,08	3,5	26,5	110	82	28	2,1
3	Пыль	2,9	27,1	110	81	29	2,1
4	5—3	17,1	12,9	111	100	11	1,7
4	2—1	8,5	21,5	111	92	19	1,7
4	Пыль	9,0	21,0	110	91	19	1,8

продолжающемся вращении. Давление H_2 в автоклаве измерялось с точностью ± 1 *атм*, а температура — $\pm 3°$. К жидким продуктам реакции добавляли 100 *мл* 15%-ного раствора NaOH и после фильтрования определяли в водно-щелочной вытяжке количество неизменившегося фенола титрованием бромид-броматным раствором [5, 6].

Воспроизводимость полученных результатов была очень хорошей; она была проверена на катализаторах 3, 4, 10, 12 и 14 (табл. 2). При этом по расходу H_2 можно было определять активность исследованных катализаторов с ошибкой, не превышавшей ± 1 *атм*.

Таблица 4

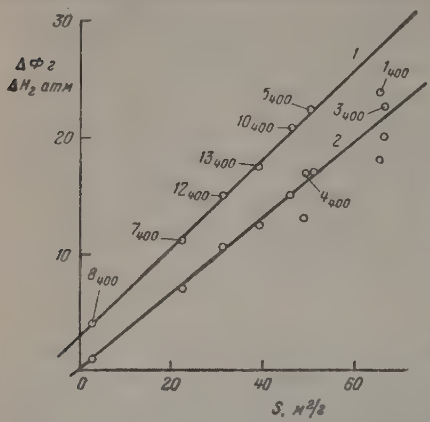
Активность исследованных несмешанных WS_2-катализаторов в реакции гидрирования под давлением

(в 0,5 *л* автоклаве) 30 *г* фенола при 380°; количество катализатора 1 *г**

Номер катализатора	Размер зерна в *мм*	Количество фенола Ф в *г*		Давление H_2 в *атм*			$\Delta H_2/\Delta Ф$ в *М* H_2/*М* Ф
		непрореагировавшее	вступившее в реакцию	исходное	после опыта	расход при реакции	
1	2—1	4,7	25,3	108	83	25	1,9
1_{400}	Пыль	6,2	23,8	113	95	18	1,5
3	„	2,9	27,1	110	81	29	2,1
3_{400}	„	7,3	22,7	104	84	20	1,7
4	„	9,0	21,0	110	91	19	1,8
4_{400}	„	13,0	17,0	112	99	13	1,5
5	2—1	5,0	25,0	109	88	21	1,7
5_{400}	Пыль	7,5	22,5	113	96	17	1,5
6	„	7,3	22,7	114	94	20	1,7
7	„	15,6	14,4	113	106	7	1,0
7_{400}	„	19,2	10,8	114	107	7	1,3
8_{400}	„	25,9	4,1	115	114	1	0,5
9_{20}	„	1,6	28,4	117	88	29	2,0
10	„	4,9	25,1	109	86	23	1,8
10_{400}	„	8,9	21,1	112	97	15	1,4
12	2—1	12,4	17,6	109	93	16	1,8
12_{400}	Пыль	14,6	15,4	113	102	11	1,4
13_{400}	„	12,9	17,1	115	103	12	1,4
14	2—1	19,0	11,0	110	101	9	1,6
3+0,046 *г* S	Пыль	0,2	29,8	115	80	35	2,3
3_{400}+0,045 *г* S	„	1,3	28,7	113	82	31	2,1
4+0,043 *г* S	„	1,7	28,3	110	82	28	2,0
4_{400}+0,043 *г* S	„	12,3	17,7	113	89	24	2,7

* Для параллельных опытов приведены средние значения.

Опыты с измельченными и разделенными просеиванием на различные фракции образцами 3 и 4, приведенные в табл. 3, показали, что, начиная с размеров зерна 1—2 *мм,* диффузия молекул * в порах катализатора уже почти не влияла на его работу, а при дальнейшем измельчении катализатора реакция полностью происходила в кинетической области. Поэтому мы использовали растертые в тонкий порошок катализаторы, и только в некоторых случаях их зерно имело размеры 1—2 *мм.*



Фиг. 1. Зависимость активности откачанных при 400° WS_2-катализаторов от их удельной поверхности (S): *1* — количество вступившего в реакцию фенола (ΔФ); *2* — количество поглощенного водорода (ΔH_2)

Результаты определения активности исследованных образцов WS_2-катализатора приведены в табл. 4. Зависимость количества вступивших в реакцию фенола и водорода от удельной поверхности откачанных WS_2-катализаторов показана на фиг. 1.

При изучении влияния состава WS_2-катализаторов на их активность были поставлены опыты, в которых к 1 *г* катализатора (образцы 3, 3_{400}, 4 и 4_{400}) примешивалось незначительное количество тщательно растертой черенковой серы (0,043—0,046 *г*, при этом атомное соотношение S : W в смеси 3_{400}+S было близко к таковому в катализаторе 3). В параллельном опыте (в стандартных условиях) в присутствии только серы (0,103 *г*) прореагировало 0,7 *г* фенола, а поглощение H_2 составило 4 *атм.*

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

О влиянии фазового состава, определенного рентгенографически, на активность было сказано в нашей предыдущей статье [2]. В то же время до настоящей работы зависимость активности и избирательности действия WS_2-катализатора от содержания в нем серы совершенно не была исследована. Поэтому тесно связанный с ней вопрос относительно причины увеличения при деструктивной гидрогенизации активности катализатора в результате добавления к сырью серы оставался совершенно невыясненным. Мы впервые исследовали эти очень интересные с теоретической и практической точек зрения вопросы, и хотя многое еще продолжает оставаться неясным, но на основании полученных данных оказалось возможным сделать ряд существенных выводов.

Так, наши опыты показали, что при прочих равных условиях WS_2-катализатор с S : W>2 более активен, чем катализатор с S : W<2, т. е. чем катализатор с избыточным нестехиометрическим вольфрамом (сравни, например, образцы 4 и 5, имевшие одинаковую удельную поверхность ** и близкую кислотность). Мы установили, что активность WS_2-катализатора повышают только те атомы серы, которые находятся на его поверхности; сера, содержащаяся в порах катализатора, на его активность не влияет. Действительно, как показывает табл. 4, активность образца 3 с S : W=2,30 совершенно не изменилась после того как вся избыточная сера была экстрагирована из него сероуглеродом (образец 9_{20}). На роль поверхностных атомов серы указывает также впервые

* Фенол находился во всех опытах в парообразном состоянии, так как при 382° давление его насыщенного пара равно 40 *атм* ($t_{кр}$= 419°) [7].

** После откачивания при 400°.

установленный нами факт, что активность смеси WS_2-катализатор +S в реакции гидрирования заметно больше, чем сумма активностей отдельных ее компонентов. Далее, из литературы известно, что при добавлении серы к сырью активность катализатора увеличивается только до определенного предела [8], который, как полагаем, наступает после полного осернения его поверхности. По этой же причине промотирующее действие добавленной элементарной серы в наших опытах уменьшалось с увеличением содержания в WS_2-катализаторе избыточной нестехиометрической серы (сравни, например, активность смеси 3_{400} +S и 3 + S). Можно предполагать, что по сравнению с катализаторами с $S:W>2$ в катализаторах с $S:W<2$ содержание атомов серы на поверхности понижено, что и обуславливает их пониженную активность.

Кислотность WS_2-катализатора, так же как и содержание в нем серы, заметно влияет на его активность *. Действительно с увеличением кислотности активность катализатора возрастает. Это можно хорошо видеть, например при сравнении образцов 1 и 3, удельная поверхность и содержание серы (соотношение S : W) в которых были приблизительно одинаковы.

Рассматривая изменение активности WS_2-катализаторов под влиянием термической обработки при 400° в вакууме, следует указать, что, как видно из табл. 1, в этих условиях из катализаторов с $S:W>2$ удаляется вся избыточная нестехиометрическая сера, в результате чего по соотношению S:W их состав становится близким к стехиометрическому. Кроме того, заметно уменьшается кислотность катализаторов. В то же время ни рекристаллизация, ни уменьшение удельной поверхности не происходят [1, 2].

Табл. 4 показывает, что в результате нагревания в высоком вакууме при 400° активность всех исследованных образцов заметно уменьшилась. При этом уменьшение активности было связано в основном с удалением из катализатора серы, так как смесь 3_{400}+S с соотношением S : W, соответствующим исходному образцу 3, почти не отличалась от него по активности. Поскольку, как было показано выше, активность катализатора уменьшается при удалении только поверхностных атомов серы, очевидно, что при термической обработке в вакууме сера в большей или меньшей степени удалялась с его поверхности. При добавлении серы поверхность откачанного катализатора вновь осернялась. То обстоятельство, что соотношение S : W в образцах 9_{20} и 3_{400} совпадало в пределах ошибки химического анализа (табл. 1), можно объяснить незначительным количеством выделившейся из катализатора поверхностной серы.

Таким образом, нами впервые было показано, что при термической обработке в вакууме сера удаляется не только из пор [1], но в некоторой степени и с поверхности WS_2-катализатора. Однако происходящее при этом уменьшение активности связано с удалением только поверхностных атомов серы. В процессе деструктивной гидрогенизации промотирующее действие содержащейся в порах WS_2-катализатора или добавленной к сырью серы состоит в том, что она осерняет его поверхность. Можно отметить также, что для практического использования WS_2-катализатора особенно интересно, что в свете изложенных выше фактов и соображений об уменьшении содержания серы и кислотности при термической обработке WS_2-катализатора впервые находит себе объяснение заметное снижение активности, которое всегда наблюдается в самом начале его работы.

Вопрос о соотношении состава и избирательности действия WS_2-катализаторов довольно сложен. Однако можно констатировать, что селек-

---

* Поскольку кислотность WS_2-катализатора не определяется общим содержанием в нем серы (см. табл. 1, например катализаторы 1 и 3), каждое из этих свойств независимо влияет на его активность.

тивность катализатора, так же как и его общая активность, зависит от содержания на поверхности атомов серы, которые усиливают его гидрирующие свойства. Действительно, как показывает приведенная в табл. 4 величина $\Delta H_2/\Delta\Phi$, при добавлении к WS_2-катализаторам элементарной серы увеличивается расход водорода на один моль превращенного фенола. Следовательно, при этом или увеличивается глубина гидрирования фенола или уменьшается количество продуктов его конденсации, но оба эти случая в общем соответствуют увеличению гидрирующей способности катализатора. Противоположная картина наблюдается при удалении поверхностных атомов серы в результате термической обработки катализаторов в вакууме. Наконец при удалении серы только из пор селективность катализатора практически не изменяется (ср. образцы 3 и 9_{20}). В то же время избирательность WS_2-катализаторов, разумеется должна зависеть не только от химического состава поверхности, но и от некоторых других факторов, как, например, пористой структуры, кислотности и т. п. Поэтому в отдельных случаях, особенно для необработанных образцов наблюдались отступления от симбатности между содержанием серы и величиной $\Delta H_2/\Delta\Phi$ (например, образцы 4 и 5).

Для определения удельной активности WS_2-катализаторов удобно использовать данные, полученные для откачанных образцов, кислотностью которых можно пренебречь. На фиг. 1 показано, что общая активность большинства откачанных образцов линейно зависела от их удельной поверхности, т. е. что их удельная активность, выраженная по количеству вступивших в реакцию фенола или водорода, отнесенного к единице поверхности, была постоянной. Только у трех образцов 1_{400}, 3_{400} и 4_{400} удельная активность была заметно меньше, чем у всех остальных. Понижение удельной активности образцов 1_{400} и 3_{400} было обусловлено, по нашему мнению, повышенным по сравнению с другими откачанными образцами объемом их ультратонких пор *, принимавших лишь незначительное участие в реакции. Что касается образца 4_{400} с составом $WS_{1,53}$, то понижение его удельной активности было, очевидно, вызвано недостаточным содержанием на его поверхности атомов серы.

Переходя к обсуждению линейной зависимости между активностью и удельной поверхностью, напомним, что в предыдущей работе [2] было показано, что образцы 3_{400}, 6_{400}, 7_{400}, 8_{400} и некоторые другие различаются по степени упорядоченности кристаллической структуры фазы WS_2. Таким образом, в настоящей работе мы впервые приходим к важному выводу, что независимо от степени упорядоченности кристаллической структуры фазы WS_2 удельная активность несмешанных WS_2-катализаторов с близким к стехиометрическому содержанием серы является постоянной величиной. В то же время на удельную активность большое влияние оказывает химический состав поверхности, причем удаление с поверхности атомов серы ведет к уменьшению удельной активности катализатора.

Полученные нами данные показывают, что обессеривание поверхности катализатора не только изменяет ее химическую природу и электронное состояние, но что атомы серы входят в состав активных центров в реакции гидрирования органических молекул. Вместе с тем не исключается, что активными центрами могут быть также атомы вольфрама. Действительно известно, что при высоких температурах металлический вольфрам активно хемосорбирует водород, а в некоторых работах (см. например, экспериментальную работу [9] и теоретическую —[10]) была показана его активность в реакции гидрирования. Поэтому, по нашему мнению, в процессе деструктивной гидрогенизации принимают участие

---

* Подробные данные по пористой структуре исследованных в настоящей работе образцов будут опубликованы в следующем сообщении.

как атомы серы, так и атомы вольфрама, причем адсорбция водорода происходит на атомах обоих элементов. Однако при этом активность водорода, адсорбированного на атомах серы, значительно выше, чем активность водорода, адсорбированного на атомах вольфрама. Можно отметить также, что хемосорбция водорода на атомах серы приводит к образованию кислотных центров — SH, которые, вероятно, и обуславливают в определенной степени кислотные свойства WS_2-катализатора.

Менее ясен механизм адсорбции органических ненасыщенных молекул на WS_2-катализаторе в процессе реакции гидрирования. Поскольку, по-видимому, адсорбция такой молекулы происходит одновременно по меньшей мере на двух атомах катализатора [10, 11], здесь возможны различные случаи: адсорбция органической молекулы только на атомах вольфрама, или только на атомах серы, или одновременно на тех и на других атомах. Следует отметить, что по аналогии с высказанным для водорода предположением при исследовании механизма гидрирования необходимо учитывать возможность каждого из этих трех случаев адсорбции органических молекул на WS_2-катализаторе. В то же время в работе [12] Гриффит высказал взгляд, что в процессе деструктивного гидрирования при адсорбции органических молекул на сульфиде молибдена MoS_2 они фиксируются только на атомах молибдена. Ввиду сходства структуры и свойств сульфидов вольфрама и молибдена полученные нами данные по соотношению между содержанием серы и активностью WS_2-катализатора показали, что такая точка зрения Гриффита обоснована совершенно недостаточно и представляет лишь теоретическую или мыслимую схему, пригодную только для сделанного в его работе сопоставления активности MoS_2 и MoO_2. Следует прибавить, что Гриффит сопоставлял общие, а не удельные активности, а это само по себе уже вносит элемент неопределенности, ввиду отсутствия учета величин поверхностей сравниваемых катализаторов.

В заключение следует отметить, что, как уже было подробно показано выше, большое влияние на удельную активность не подвергнутого термической обработке WS_2-катализатора оказывает кислотность, которая в то же время не определяется величиной его поверхности (см. табл. 1). Именно поэтому активность исследованных исходных образцов WS_2-катализатора зависела от их удельной поверхности не линейно, а несколько более сложным образом (табл. 1 и 4).

ВЫВОДЫ

1. Впервые сопоставлена активность ряда несмешанных WS_2-катализаторов, определенная по реакции автоклавного гидрирования фенола в кинетической области при 380° и начальном давлении H_2 110 *атм*, с их химическим составом, кристаллической структурой фазы WS_2, удельной поверхностью и кислотностью.

2. С увеличением содержания серы в пределах $S:W$ от 1,53 до 2,30 или кислотности активность WS_2-катализатора в реакции гидрирования увеличивается.

3. Активность повышают только находящиеся на поверхности атомы серы, а S, содержащаяся в порах, на активность не влияет.

4. Удельная активность WS_2-катализатора с $S:W \approx 2$ и незначительной кислотностью не зависит от степени упорядоченности кристаллической структуры фазы WS_2.

5. Состав поверхности влияет на избирательность действия WS_2-катализатора: с увеличением содержания серы усиливается его гидрирующая способность.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Самойлов и А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1158.
2. С. М. Самойлов и А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1905.
3. А. М. Рубинштейн и В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1294.
4. А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин и В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 32.
5. F. Stitz, Oesterreichische Chem.-Z. **48**, N 3/4, 86; N 5/6, 113 (1947).
6. Р. П. Ластовский, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, М.—Л., 1941, стр. 126.
7. T. E. Jordan, Vapor pressure of organic compounds, London, N. Y., 1954.
8. E. E. Donath, Advances in catalysis 8, 239 (1956).
9. B. S. Srikantan, J. Indian Chem. Soc. 7, 745 (1930); Recueil trav. chim. **49**, 1146 (1930); цит. по Chem. Zbl. **1931**, I, 1233, 2307.
10. А. А. Баландин и Я. Т. Эйдус, Докл. АН СССР **49**, 680 (1945).
11. А. А. Баландин, Юбилейный сборник, посвященный 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, М.— Л., 1947, стр. 637.
12. Р. Гриффит, Сб. «Катализ, вопросы теории и методы исследования», ИЛ, 1955, стр. 73.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

А. А. СЛИНКИН, В. И. ЯКЕРСОН и А. М. РУБИНШТЕЙН

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА NiO — MgO

В предыдущих работах [1, 2] по изучению каталитических и магнитных свойств системы NiO—Al_2O_3 было показано, что в области малых добавок NiO дегидратирующая активность возрастает по сравнению с чистой Al_2O_3, и в этой же области имеется ряд аномальных магнитных свойств системы, обусловленных, возможно, явлением «валентной индукции» [3]. В качестве другого типичного случая было интересно исследовать зависимость между каталитическими и магнитными свойствами системы NiO—MgO, где проявление «валентной индукции» невозможно. Описанию такого исследования посвящена настоящая статья.

Магнитные свойства системы NiO—MgO в широком интервале концентраций исследованы только в одной работе. Селвуд и сотрудники [3] изучали препараты этой системы, полученные пропиткой MgO растворами $Ni(NO_3)_2$, в интервале концентраций Ni (1,7—32 вес. %) и нашли, что магнитный момент (μ) не зависит от концентрации Ni и равен $\sim 2{,}8\ \mu_B$ *. Восприимчивость на 1 *г* Ni очень мало изменяется для начальных концентраций Ni (1,7—11,2%), а с дальнейшим повышением содержания Ni быстро падает. Магнитные свойства совместно осажденных препаратов NiO—MgO не изучались, однако в литературе описаны работы по системе CoO—MgO, которая близка к системе NiO—MgO. Эллиот [4] изучал систему CoO—MgO в интервале концентраций CoO 8,5—100 вес.%, препараты которых были получены совместным осаждением карбонатов Co и Mg из растворов хлоридов с дальнейшим разложением карбонатов при 500° в вакууме. Он нашел, что магнитный момент не зависит от концентрации Co и равен 5,1 μ_B, что соответствует иону Co^{2+}. Константа Вейса (Δ) линейно растет с увеличением концентрации CoO в системе. Аналогичные результаты для CoO — MgO были получены в работе Перакис и Сер [5]. Каталитическая активность NiO — MgO в реакции окисления CO изучалась Рогинским, Кейер и Сазоновой [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы с содержанием Ni 2,34—36 вес.% готовились совместным осаждением гидроокисей Ni и Mg из азотнокислых растворов гидроокисью натрия с дальнейшей отмывкой от NO_3^- — по дифениламину, формованием, сушкой и прокаливанием при 400, 600 и 750°. Полностью отмыть NO_3^- нам не удалось, а при прокаливании полное разложение $NaNO_3$ наблюдалось только при 750°, при этом ионы Na^+, видимо, диффундировали в объем. При испытании каталитической активности полностью воспроизводимые результаты были получены в серии, прокаленной при 750°. Именно поэтому эта серия катализаторов нами была изу-

* μ_B — магнетон бора.

Таблица 1

Номер по пор.	Ni в вес. %	400°			600°			750°		
		$\chi_{20^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{80^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{160^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{20^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{80^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{160^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{20^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{80^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{160^\circ}\cdot10^6$
					NiO—MgO					
1	2,34	1,08 (56,5)	0,82 (45,4)	0,70 (40,1)	1,12 (58,3)	0,90** (48,8)	0,70**** (40,2)	1,35 (68,0)	1,16 (59,5)	0,87 (47,5)
2	4,60	2,2 (53,1)	1,8 (44,5)	1,6 (40,0)	2,4 (57,5)	2,0 (48,7)	1,65 (41,1)	2,8 (66,2)	2,4 (57,5)	1,9 (46,5)
3	6,00	3,0 (54,0)	2,5 (45,5)	2,2 (40,5)	3,4 (60,5)	2,5** (45,5)	2,1 (38,8)	3,8 (67,2)	3,0** (54,0)	2,6 (47,1)
4	10,40	5,2 (52,0)	4,4 (44,6)	3,7 (37,6)	5,6 (56,0)	4,4** (44,5)	3,7 (37,7)	6,8 (67,5)	5,4 (54,0)	4,8 (48,3)
5	18,65	8,2 (45,0)	7,0 (38,6)	6,0 (33,2)	8,3 (45,6)	7,2 (39,7)	6,2 (33,8)	9,8 (53,5)	8,5 (46,5)	7,3 (40,2)
6	24,20	9,7* (40,8)	8,6 (36,2)	7,5 (31,6)	10,5 (44,0)	9,0 (37,8)	7,7**** (32,6)	12,1 (50,7)	10,5 (44,0)	9,2***** (38,8)
7	29,60	11,3 (38,8)	10,0 (34,4)	9,0 (31,0)	12,0 (41,0)	10,7*** (36,6)	9,5 (32,6)	13,6 (46,5)	12,1** (41,5)	10,8 (37,1)
8	36,00	11,9 (33,4)	10,7 (30,0)	9,8 (27,7)	13,4 (37,6)	12,3 (34,6)	11,0 (30,8)	14,9 (41,8)	13,5** (37,8)	11,9 (33,5)
					NiO—CdO					
9	2,9	1,77 (67,6)	0,86 (38)	0,44 (23,1)	0,30 (18,6)	0,25 (16,9)	0,20 (15,0)	—	—	—
					NiO—ZnO					
		$\chi_{18^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{55^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{80^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{18^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{80^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{160^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{18^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{80^\circ}\cdot10^6$	$\chi_{160^\circ}\cdot10^6$
10	3,0	0,57 (32,8)	0,25 (22,2)	0,18 (19,8)	0,25 (22,2)	0,10 (17,2)	0(13,8)	0,28 (23,2)	0,20 (20,5)	0,11 (17,5)

* 25°. ** 84°. *** 88°. **** 165°. ***** 153°. В скобках дано значение χ, рассчитанное на грамм Ni.

чена подробно. В целях сравнения электронного состояния иона Ni^{2+} в *p*-полупроводнике (MgO) с его состоянием в *n*-полупроводнике (ZnO, CdO) были получены образцы NiO — ZnO и NiO — CdO с содержанием Ni 3,0 и 2,9 вес. % соответственно, которые также прокаливались при температурах 400, 600 и 750°.

Измерение магнитной восприимчивости (χ) осуществлялось методом Фарадея с точностью ±2,5% в интервале H=3000—4750 Oe. Температурная зависимость восприимчивости изучена в интервале 20—160°. Все образцы показали независимость восприимчивости от силы поля в изученном интервале напряженности. Рентгенограммы NiO—MgO катализаторов получали в камерах РКД на установке УРС-55; катализаторы с высоким содержанием Ni дополнительно снимали в камерах-монохроматорах КМСП с изогнутым кварцевым кристаллом. Измерение поверхности проводилось динамическим методом [7] с расчетом по уравнению БЭТ.

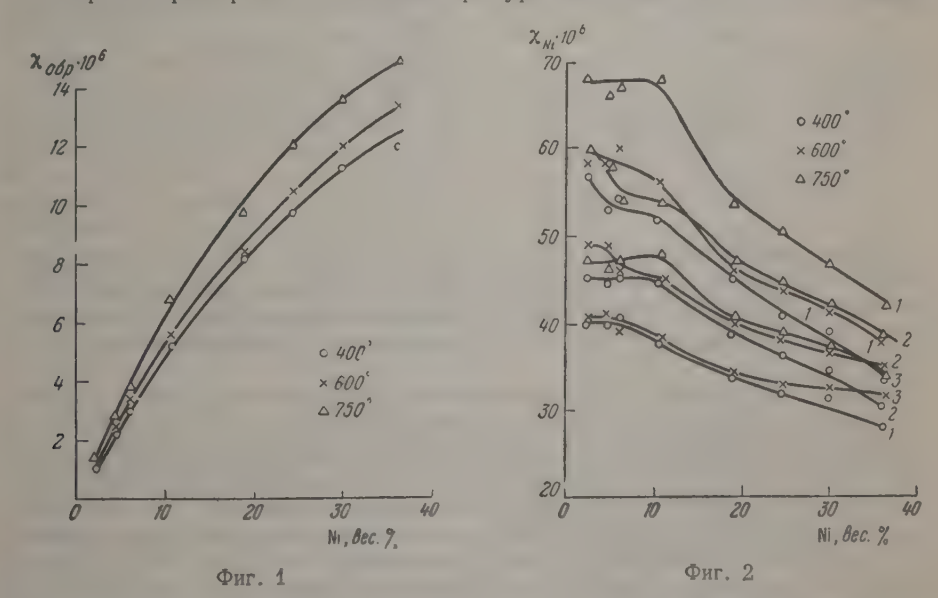
Каталитическая активность NiO—MgO катализаторов изучалась в проточной системе по разложению абсолютного $i\text{-}C_3H_7OH$ в температурном интервале 320—360°. Подача $i\text{-}C_3H_7OH$ осуществлялась датчиком-электролизером [8] с объемной скоростью 2 час$^{-1}$. Степень превращения в основных опытах была <35% и только на катализаторе с 36 вес. % Ni при наивысшей температуре опыта 360° она составляла ~63%. Таким образом, опыты проводились вдали от равновесия, что является существенным при изучении кинетики процесса. Анализ полностью улавливаемых газообразных продуктов, объемы которых приведены к НТД, проводился на аппарате ВТИ-1. Данные по кинетике разло-

жения i-C_3H_7OH обрабатывались по уравнению реакции в струе, предложенному Баландиным и Борком [9].

Результаты опытов по измерению магнитной восприимчивости приведены в табл. 1 и на фиг. 1 и 2. Из фиг. 1 видно, что восприимчивость, рассчитанная на 1 *г* образца, растет с увеличением концентрации Ni, не достигая насыщения. Фиг. 2 показывает, что восприимчивость, рассчитанная на 1 *г* Ni, очень мало изменяется в начальной области концентраций Ni (до 10 вес.%), а при дальнейшем изменении концентрации сильно падает. Все изученные катализаторы подчиняются закону Кюри — Вейса в интервале 20—160°, что позволило вычислить изменение Δ и μ_B (магнитного момента) с изменением концентрации NiO и температуры прокаливания катализаторов. Полученные результаты представлены на фиг. 3. Как видно из фиг. 3, Δ во всех сериях растет с увеличением концентрации Ni, причем значения Δ в серии 400° выше, чем в сериях 600 и 750°, что связано с большей упорядоченностью твердого раствора при высоких температурах и в связи с этим с меньшей

Таблица 2

Температура прокаливания в °C	$\chi_{Ni} \cdot 10^6$	Δ	μ_B	Температура прокаливания в °C	$\chi_{Ni} \cdot 10^6$	Δ	μ_B
NiO—CdO				NiO—ZnO			
400	67,6	+200	1,6	400	33,8	+200	1,2
620	17,1	—250	2,1	600	22,7	+ 90	1,5
				750	23,8	—135	2,2



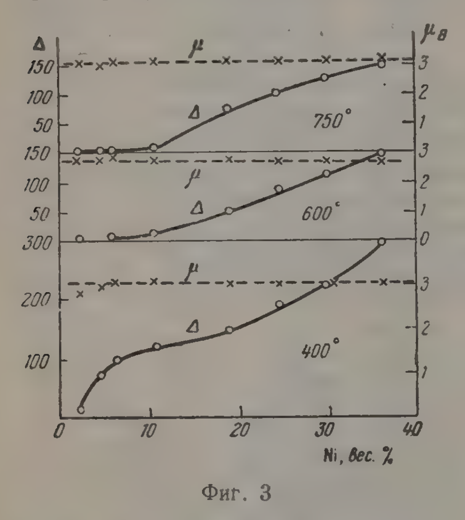
Фиг. 1

Фиг. 2

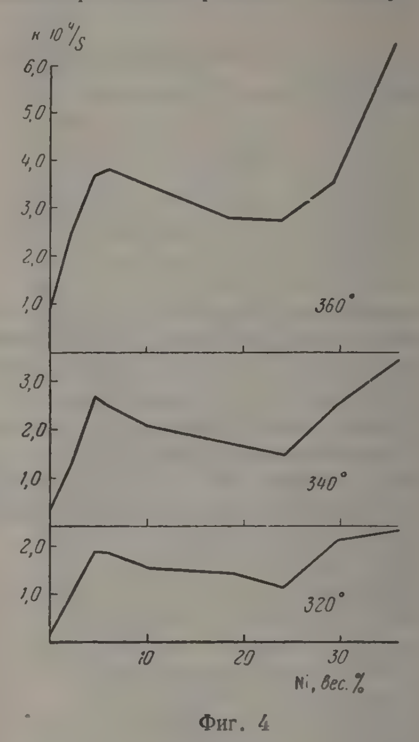
величиной парамагнитного окружения *z*. Во всех трех сериях препаратов магнитный момент не зависит от концентрации Ni и соответствует иону Ni^{2+}.

В табл. 2 приведены величины Δ и μ_B, рассчитанные по данным измерений χ образцов NiO—CdO и NiO—ZnO. Обращает на себя внимание высокое значение Δ и перемена ее знака при изменении температуры обработки образца, а также ненормально низкое значение μ_B по сравнению с $\mu = 2{,}8\ \mu_B$ для Ni^{2+}. Рентгенографическое изучение ката-

лизаторов показало, что при всех температурах прокаливания NiO—MgO катализаторы представляют твердый раствор, причем даже при прецизионной съемке в камерах-монохроматорах в катализаторах с большим содержанием NiO не удалось обнаружить расщепления линий, свидетельствующего о наличии свободной фазы NiO. Результаты измерения каталитической активности и величин удельной и общей поверхности катализаторов серии 750° приведены в табл. 3 и на фиг. 4. Из данных табл. 3 видно, что в основном протекает реакция дегидрогенизации $i\text{-}C_3H_7OH$ до ацетона (98—99%); дегидратация незначительна и составляет 0,5—2%; побочные процессы окислительно восстановительного характера, связанные с образованием CO и CO_2, также незначительны (~1,0%). Чистая MgO характеризуется более низкой дегидрирующей способностью (~93%) и более высокой дегидратирующей (~6%) по сравнению с бинарными катализаторами. На чистой NiO при температурах 320 и 340° процесс дегидрирования идет только на 34%, а в основном идут процессы расщепления с образованием CO_2 и CH_4.



Фиг. 3



Фиг. 4

Энергия активации E, рассчитанная в предположении, что реакция протекает по первому порядку, для MgO составляет 23 *ккал/М*, что совпадает с величиной E для чистой MgO, найденной Рогинским и сотрудниками [10]. Для всех бинарных катализаторов (2,3—36% Ni) энергия активации приблизительно постоянна и равна 11±2,5 *ккал/М*. Очевидно, этот факт также подтверждает образование твердых растворов и отсутствие свободной фазы NiO или MgO. Из фиг. 4 видно, что удельная константа скорости дегидрирования резко увеличивается при небольших добавках NiO (2,34—4,6% Ni), затем несколько снижается и вновь возрастает, начиная с 24% Ni (31% NiO). Поверхности катализаторов почти не меняются с увеличением концентрации NiO и только в двух случаях (18,65 и 24,2% Ni) они выше, чем у других образцов, что может быть связано с эффектом взаимной защиты.

У катализаторов, прокаленных при 400 и 600°, активность в 1,5-3 раза выше, чем у катализаторов, прокаленных при 750°. Однако для катализаторов этих серий мы не смогли рассчитать E ввиду недостаточно четкой воспроизводимости опытов, что, вероятно, связано с присутствием

некоторых количеств $NaNO_3$ в катализаторах. Необходимо, однако, отметить, что с повышением температуры прокаливания во всех случаях общая активность катализатора снижается. Бинарный катализатор с 36% Ni (46% NiO), прокаленный при 400°, при температуре опыта 360° обнаруживает изменение механизма разложения i-C_3H_7OH; количество предельных достигает 10%, CO_2 и CO 2%, что, по-видимому, связано с восстановлением NiO до Ni; на это указывают также повышение восприимчивости после работы в 7 раз и появление зависимости от напряженности поля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Основным вопросом, который требуется обсудить в связи с полученными данными, является вопрос о причине резкого возрастания каталитической активности MgO в реакции дегидрогенизации i-C_3H_7OH при небольших добавках NiO. Этот факт нельзя объяснить, исходя из возможных изменений параметров решетки твердого раствора, ибо параметры решетки MgO и NiO очень близки (4,20 и 4,19 Å соответственно). Нам кажется, что наиболее вероятным в данном случае является объяснение с точки зрения теории полупроводников. Действительно, рядом авторов было показано [6, 11], что введение небольших количеств ионов иной валентности в решетку NiO резко изменяет каталитическую активность NiO вследствие появления ионов Ni^{+3}. Аналогичные изменения каталитической активности могут проявляться при введении в p-полупроводник n-полупроводника и обратно из-за резкого изменения концентраций тех или иных дефектов. Легко видеть, что в нашем случае мы не имеем изменения валентности иона Ni^{+2} ($\mu = 2{,}8$—$3{,}0\ \mu_B$), а также не имеем полупроводников с разным характером проводимости (MgO и NiO p-полупроводники), поэтому вышеприведенные рассуждения не могут быть непосредственно применимы к нашему случаю.

Тем не менее результаты, полученные нами, можно вполне удов-

Таблица 3

Номер по пор.	Количество Ni вес. % (из NiO в MgO)	Активность катализатора						Состав газа					d в г/см³	S в м²/г	$S_{общ.}$ в м²	$E_{акт.}$ в ккал/М
		320°		340°		360°		H_2	непредельные	CO_2	CO	предельные				
		$k\cdot10^4$	$k/s\cdot10^4$	$k\cdot10^4$	$k/s\cdot10^4$	$k\cdot10^4$	$k/s\cdot10^4$									
1	MgO	10	0,21	15	0,32	37	0,79	93,3	5,6	0,8	0,3	—	0,468	50	47	22,8
2	2,34	41	0,98	58	1,38	105	2,50	98,0	1,7	0,3	—	—	0,462	46	42	11,5
3	4,60	91	1,90	131	2,72	178	3,70	97,5	2,0	0,5	—	—	0,463	52	48	11,9
4	6,00	85	1,85	116	2,52	175	3,80	97,2	2,3	0,5	—	—	0,472	50	46	11,4
5	10,40	75	1,53	101	2,06	170	3,46	99	0,5	0,5	—	—	0,509	48	49	14,2
6	18,65	129	1,43	156	1,73	248	2,75	98	1,3	0,4	0,3	—	0,563	80	90	10,4
7	24,20	89	1,16	113	1,46	210	2,72	98	1,5	0,5	—	—	0,559	71	80	13,7
8	29,60	130	2,06	158	2,50	223	3,53	98,1	1,2	0,7	—	—	0,696	46	63	8,7
9	36,00	168	2,27	253	3,41	479	6,47	97,8	1,0	0,6	0,6	—	0,704	53	74	14,8
10	NiO	—	—	—	—	—	—	34,3	—	16,1	3,5	46,1	2,393	—	—	—

летворительно объяснить, если применить теорию Волькенштейна [12] о влиянии положения уровня Ферми на каталитическую активность. Действительно MgO и NiO являются *p*-полупроводниками, но NiO обладает большей *p*-проводимостью, чем MgO. При введении NiO в MgO ионы Ni^{+2} будут занимать акцепторные уровни системы, и в силу различного *p*-характера NiO и MgO возможен некоторый переход электронов из валентной зоны MgO на Ni^{+2}-ионы. Этот переход вызывает снижение Ферми-потенциала и вместе с тем увеличение количества дырок в MgO, что связано с бóльшим числом молекул i-C_3H_7OH, хемосорбированных на дефектах решетки (молекулы i-C_3H_7OH служат донорами электронов), и приводит к увеличению скорости реакции.

Однако снижение Ферми-потенциала, т. е. переход электронов из валентной зоны MgO на акцепторные уровни, ограничено сравнительно небольшим количеством электронов, которые могут совершить такой переход. Поэтому положение Ферми-потенциала достигает минимума и соответственно этому имеется максимум в каталитической активности, что и видно из фиг. 4. Дальнейшее увеличение концентрации NiO уже не вызывает увеличения активности, ибо прекращен переход электронов из валентной зоны MgO на акцепторные уровни, и соответственно этому потенциал Ферми далее не снижается. Повторное увеличение активности, начиная с 24, 2% Ni, объясняется накоплением ионов Ni^{2+} на поверхности контакта.

Можно было бы думать, что переход электронов из валентной зоны MgO на ионы Ni^{2+} должен изменить магнитный момент Ni^{2+}-иона. Однако, как видно из фиг. 3, магнитный момент не зависит от концентрации NiO. Это, вероятно, объясняется тем, что переход электронов не настолько велик, чтобы можно было заметить изменение магнитного момента при данной чувствительности метода, но, тем не менее, он оказывает значительное влияние на изменение каталитической активности. Повышение каталитической активности при введении небольших добавок NiO позволяет предположить, исходя из предыдущей схемы, что стадией, определяющей скорость реакции, является переход электрона от i-C_3H_7OH к катализатору.

Нами была предпринята попытка доказать переход электронов из валентной зоны носителя на Ni^{2+} магнитными методами. Для этого были получены образцы NiO — CdO и NiO — ZnO. Известно, что CdO и ZnO являются *n*-полупроводниками и при введении в их решетку иона Ni^{2+}, если возможен переход электронов на Ni^{2+}; магнитный момент этого иона должен измениться. В табл. 2 представлены эти результаты. Из табл. 2 видно, что магнитный момент (μ_B) как для Ni^{2+} в CdO, так и для Ni^{2+} в ZnO, сильно занижен по сравнению с величиной 2,84 μ_B для Ni^{2+}. Этот факт весьма интересен и указывает на то, что здесь имеется сильный переход электронов в *d*-оболочку иона Ni^{2+} с образованием конфигурации d^9 сразу или с образованием первоначально d^8S^1 с дальнейшим переходом в d^9. Это ведет к уменьшению числа неспаренных электронов и соответственно — к снижению магнитного момента. Значения константы Вейса для NiO—CdO и NiO—ZnO велики по сравнению со значениями ее для NiO—MgO при тех же концентрациях NiO, как это видно из данных табл. 2 и фиг. 3. Одной из возможных причин этого является сильное штарковское расщепление под влиянием электрических полей ZnO и CdO.

Результаты настоящей работы указывают на существенные различия механизма активирующего действия умеренных добавок NiO к Al_2O_3 и MgO и появления максимума удельной активности в обоих этих случаях; у NiO — Al_2O_3 основную роль играет «валентная индукция», тогда как в случае NiO — MgO указанные явления связаны с изменением Ферми-потенциала системы. При этом следует иметь в виду, что NiO — Al_2O_3 — дегидратирующий катализатор, а NiO — MgO — дегидрирую-

щий: в первом случае имеет место реакция ионного, а во втором электронного типа. В какой мере обсужденные механизмы активирующего действия добавок характерны для катализаторов этих типов должны показать дальнейшие исследования.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние состава прокаленных при 400, 600 и 750° совместно осажденных NiO — MgO катализаторов на их магнитные и каталитические свойства для реакции разложения i-C_3H_7OH.

2. Изученные катализаторы подчиняются закону Кюри-Вейса со значениями константы Вейса, возрастающими с содержанием NiO и понижением температуры прокаливания образцов; величина магнитного момента у всех образцов не зависит от концентрации NiO и в пределах ошибки опыта соответствует иону Ni^{2+} ($\mu = 2{,}8 - 3{,}1\ \mu_B$).

3. Удельная каталитическая (дегидрирующая) активность препаратов при малых (до 5 вес.% Ni) добавках NiO резко возрастает по сравнению с активностью чистой MgO; вторичное увеличение удельной активности имеет место при Ni > 24 вес.% (~31% NiO) и объясняется чисто концентрационным фактором.

4. Повышенная активность бинарных катализаторов в области малых концентраций NiO объяснена, исходя из полупроводниковых свойств NiO и MgO, переходом электронов из валентной зоны MgO на ионы Ni^{2+}, что вызывает соответствующее снижение Ферми-потенциала. Возможность такого перехода электронов экспериментально доказана на примере NiO — ZnO и NiO — CdO; переход электронов CdO и ZnO (n-полупроводники) на ион Ni^{2+} привел к уменьшению магнитного момента этого иона.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин и Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 814.
2. А. М. Рубинштейн и А. А. Слинкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1054.
3. F. N. Hill, P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2522 (1949).
4. N. Elliott, J. Chem. Phys. **22**, 1924 (1954).
5. N. Perakis, A. Serres, J. phys. et radium **18**, 47 (1957).
6. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский и И. С. Сазонова, Изв. АН СССР, серия физ. **21**, 183 (1957).
7. А. М. Рубинштейн и В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1294.
8. В. Э. Вассерберг, Бюллетень ВИНИТИ, П-56-47/2.
9. А. Борк и А. А. Баландин, Z. phys. Chem. **33**, 73 (1936).
10. О. В. Крылов, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 421.
11. E. J. Verwey, P. W. Haaljman, P. C. Romeijn, Phil. Res. Rep. **5**, 173, (1950); G. M. Schwab, I. Block, Z. phys. Chem. (Frankfurt), **1**, N 1—2, 42 (1954); Parrovano, J. Chem. Phys. **23**, N 1, 5 (1955).
12. Ф. Ф. Волькенштейн, Успехи химии **27**, 1304 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

Л. А. ЛОВАЧЕВ

О ЦЕПОЧЕЧНО-ТЕПЛОВОМ РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ

СООБЩЕНИЕ 3. ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

В первой статье [1] был рассмотрен процесс цепочечно-теплового распространения пламени с упрощенной схемой цепной реакции, математическое описание которого дается системой дифференциальных уравнений диффузии активного центра и теплопроводности. Скорость выделения тепла в зоне реакции ламинарного пламени зависит от взаимодействия теплового и диффузионного потоков и определяется в основном диффузией активных центров из областей пламени с их высокой концентрацией и высокой температурой [1]. В настоящей статье получено соотношение, связывающее скорость распространения пламени с коэффициентом диффузии ведущего активного центра, теплопроводностью и прочими кинетическими и термодинамическими величинами для данной горючей смеси.

Вывод соотношений. По статье [1] для скорости распространения пламени u_0 можно получить соотношение

$$u_0 = \frac{1}{\rho_0} \eta \rho_*, \qquad (1)$$

где

$$\eta = \frac{4D_0}{\varkappa T_m}, \quad \varkappa = \frac{cD_0}{\lambda_0} \text{ и } D = \rho D_p;$$

$$\dot{p}_*^2 = \frac{(\gamma - \beta\eta) + \sqrt{(\gamma - \beta\eta)^2 + 4\delta\eta\alpha}}{2\eta\alpha}; \qquad (2)$$

$$\alpha = 2D_m \frac{c}{Q_m}, \quad \beta = \frac{n_\Gamma}{2} T_m, \ \gamma = D_m n_\Gamma, \ \delta = R_m T_m^2, \ Q_m = h n_{Am} K_m,$$

$$K_m = Z_A \frac{1}{\mu_p} \rho_m^2 \exp(-E/RT_m'), \quad R_m = Z_B \frac{\mu_p}{\mu_A} \rho_m n_{Am} \exp(-E_p/RT_m'),$$

$$\rho_m = \rho_0 \frac{\mu_m}{\mu_0} \frac{T_0'}{T_m'}, \ T_m' = \frac{T_\Gamma' + T_0'}{2}, \ T_m = \frac{T_\Gamma' - T_0'}{2},$$

где ρ_0 — плотность смеси при начальной температуре T_0' °K; n_Γ — безразмерная весовая концентрация активного центра при температуре горения $T_\Gamma' = T_\Gamma + T_0'$; c — теплоемкость; D_P — коэффициент диффузии активного центра; n_A — концентрация исходного вещества; h — тепловой эффект реакции; K_m — константа скорости реакции при температуре T_m' °K, отвечающей максимальному значению градиента температуры; R_m — скорость зарождения активного центра при температуре T_m'; μ_p — молекулярный вес активного центра; μ_A — молекулярный вес исходного вещества; μ — кажущийся

молекулярный вес смеси. Индекс „0“ относится к начальному состоянию, индекс „Г“ — к состоянию при температуре горения T'_{Γ}.

Полагая, что температурная зависимость коэффициента диффузии имеет вид $D_p \sim (T')^a$, получим при $q = \mu_0/\mu_m (T'_0/T'_m)^{a-1}$:

$$D_0 = D_m\, q,\ \eta = 4D_m q \frac{1}{\varkappa T_m}. \tag{3}$$

По (1) с учетом (2) и (3) найдем соотношение для определения скорости распространения пламени

$$u_0 = \varphi\xi \frac{1}{\rho_0} \sqrt{\frac{n_\Gamma Q_m (\rho D_p)_m}{2cT_\Gamma}} = \varphi\xi \frac{1}{2\rho_0} \sqrt{n_\Gamma K_m\, \rho_m D_{pm}}\,, \tag{4}$$

где

$$\varphi = 2\sqrt{\frac{2q}{\varkappa}\left(1 - \frac{2q}{\varkappa}\right)}, \tag{5}$$

$$\xi = \sqrt{\frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{1 + M}\right)}, \tag{6}$$

$$M = \frac{4\delta\eta\alpha}{(\gamma - \beta\eta)^2} = \frac{32q\varkappa}{(\varkappa - 2q)^2} \frac{R_m}{K_m n_\Gamma^2}. \tag{7}$$

Обозначая индексом „н“ величины в исходном состоянии, а индексом „л“ — в новом состоянии, получим при помощи (4) для отношения скоростей распространения пламени:

$$\frac{u_{0л}}{u_{0н}} = \frac{\varphi_л \xi_л}{\varphi_н \xi_н} G_T \sqrt{\frac{(n_\Gamma \rho_\Gamma)_л (D_p)_{0л}}{(n_\Gamma \rho_\Gamma)_н (D_p)_{0н}}} \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T'_{Гн} + T'_{0н}} - \frac{1}{T'_{Гл} + T'_{0л}}\right)\right], \tag{8}$$

где

$$G_T = \sqrt{\frac{\mu_{mл}^3 \mu_{Гн} \mu_{0н}^2}{\mu_{Гл} \mu_{0л}^2 \mu_{mн}^3}} \sqrt{\frac{Z_{Ал} T'_{Гл} (T'_{0л})^{2-a} (T'_{Гн} + T'_{0н})^{3-a}}{Z_{Ан} T'_{Гн} (T'_{0н})^{2-a} (T'_{Гл} + T'_{0л})^{3-a}}}. \tag{9}$$

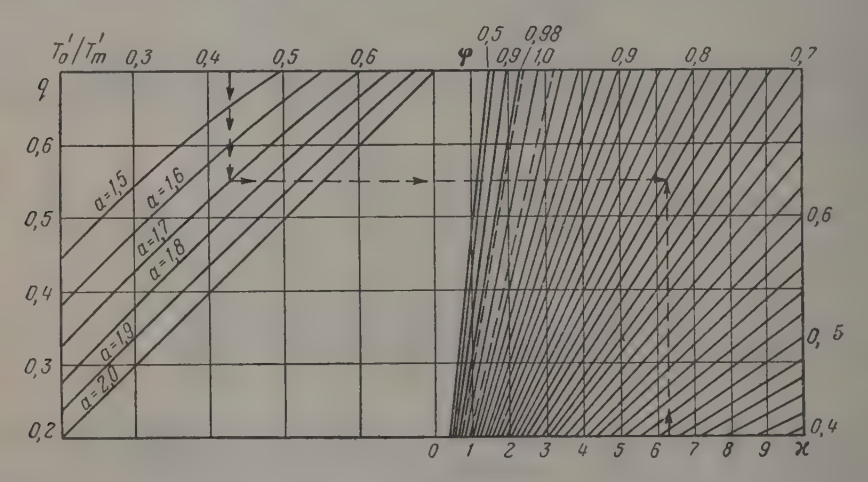
Соотношение (8) позволяет рассчитывать отношение скоростей распространения пламени при изменении коэффициента диффузии и теплопроводности, а также находить зависимость u_0 от давления и температуры, не прибегая к вычислениям абсолютных значений скоростей распространения.

Зависимость u_0 от отношения коэффициента диффузии активного центра к коэффициенту температуропроводности $\varkappa = c\rho D_p/\lambda$ по (4) выражается через φ и ξ. В тех случаях, когда допустимо пренебрегать скоростью зарождения активных центров, т. е. полагать, что $R_m = 0$, $\xi = 1$. При $\xi = 1$ вся зависимость u_0 от $\varkappa$ определяется только коэффициентом φ, который не зависит от констант скоростей химических реакций. Уменьшение $\varkappa$, т. е. увеличение теплопроводности λ или уменьшение коэффициента диффузии D_p, при прочих сходных условиях, вызовет увеличение коэффициента ξ (6). Это обусловлено тем, что при этом относительно уменьшается количество активных центров, доставляемых в зону реакции диффузией, и, следовательно, относительно увеличивается роль скорости зарождения активных центров. Поэтому увеличение теплопроводности при неизменном значении коэффициента диффузии может оказывать в целом различное влияние на величину скорости распространения пламени — в зависимости от соотношения величин, входящих

в формулу (7) для M. Это влияние будет тем больше, чем больше скорость зарождения и чем меньше $n_г$, так как от величины $n_г$ зависит диффузионный поток активного центра. Обычно скорость зарождения активных центров мала, и M будет меньше единицы, пока $(\varkappa - 2q)$ будет порядка единицы. Это объясняется тем, что энергия активации скорости зарождения $E_p \gg E$ и примерно равна теплоте реакции образования активного центра, определяющей величину константы равновесия, по которой рассчитывается $n_г$. Однако в случае разветвленной цепной реакции влияние M может быть более значительным. Скорость разветвления цепей можно представить, как $iK_m n_{Am} n_m$ [1], где i — коэффициент разветвления цепей. Теперь скорость разветвления цепей для [7] условно представим как скорость зарождения цепей, положив $R'_m = R_m + iK_m n_{Am} n_m$. Тогда $M' = M + \Delta M$, где

$$\Delta M = \frac{32q\varkappa}{(\varkappa - 2q)^2} \frac{iK_m n_{Am} n_m}{K_m n_г^2} \approx \frac{32q\varkappa}{(\varkappa - 2q)^2} \frac{n_{Am}}{2n_г} i.$$

Теперь очевидно, что при наличии разветвления цепей коэффициент ξ будет в основном зависеть от скорости разветвления цепей (при не очень малых i). Поэтому при увеличении скорости разветвления цепей (увеличение i) изменение теплопроводности будет оказывать более значительное влияние на изменение скорости распространения пламени, вследствие более значительного возрастания или падения величины коэффициента ξ, согласно уравнениям (6) и (7).

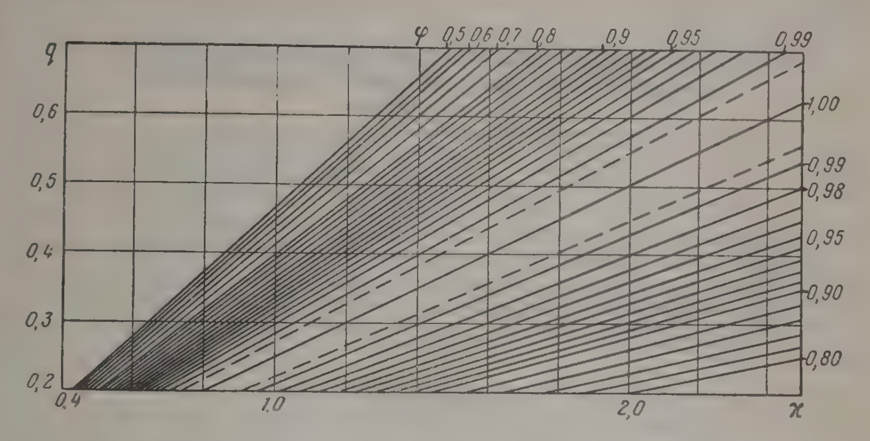


Фиг. 1. Номограмма для определения коэффициента φ в зависимости от $\varkappa$ и $T'_0 T'_m$ при различных значениях показателя a

На фиг. 1 приведена номограмма для определения коэффициента φ в зависимости от $\varkappa$ и T'_0/T'_m при различных значениях показателя a (на вертикальной оси слева нанесены значения величины $q = (T'_0/T'_m)^{a-1}$). На фиг. 2 представлена правая часть номограммы с фиг. 1 в увеличенном масштабе. Из данных, приведенных на фиг. 1 и 2, видно, что влияние величины $\varkappa$ на скорость распространения пламени может быть различным в зависимости от отношения температур T'_0/T'_m и показателя a. На фиг. 3 приводится зависимость коэффициента ξ от величины M по уравнению (6).

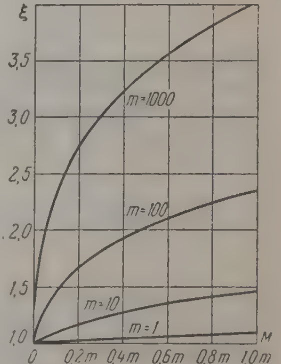
Численные расчеты. Полученное соотношение (8) было применено для вычисления отношения скоростей распространения пламени в трех стехиометрических метано-кислородных смесях (9,46% метана), содержащих одинаковое количество различных инертных разбавителей: смесь с азотом (воздушная

смесь), смесь с аргоном вместо азота, смесь с гелием вместо азота. Не учитывая детальный механизм химического превращения, будем полагать, что вид константы скорости реакции выделения тепла K сохраняется при замене инертного разбавителя и что скорость тепловыделения определяется в основном диффузией одного из активных центров, у которого произведение коэффициента диффузии на его концентрацию при температуре горения $T_г'$ будет наибольшим.



Фиг. 2. Правая часть номограммы с фиг. 1 (в увеличенном масштабе)

Опытное отношение скоростей распространения пламени для трех указанных смесей $(u_0)_{N_2} : (u_0)_A : (u_0)_{He}$ приводится в работе Клингмана, Броко и Пиза [2] (таблица). Значение скорости распространения пламени в метано-кислородной смеси с аргоном в таблице принято за единицу; $(u_0)_A = 1$. Все данные, необходимые для выполнения расчетов по соотношению (8), были приняты по [2]. Значение энергии активации $E = 13{,}7$ *ккал/М*, входящей в (8), было определено по соотношению (8) из зависимости u_0 от давления в стехиометрической метано-кислородной смеси [3]. Для показателя a было принято значение $a = 1{,}9$. Расчеты отношения скоростей распространения пламени по (8) были выполнены по концентрациям и коэффициентам диффузии атомов водорода и гидроксила (таблица).



Фиг. 3. Зависимость коэффициента ξ по уравнению (6) от величины M

Возможно, что значение коэффициента диффузии OH в смеси с гелием, приведенное в [2], несколько занижено. Ввиду высокой, по сравнению с концентрацией атомов H, концентрации гидроксила при температуре горения для 9,46% метана в смесях с аргоном или гелием отношение $(u_0)_A : (u_0)_{He}$, по-видимому, должно определяться в основном по концентрациям и коэффициентам диффузии гидроксила, а не атомов H. Поэтому уточнение значений коэффициентов диффузии гидроксила, которое не входит в задачи настоящей статьи, весьма существенно.

Возможно, что для уточнения теоретических отношений скоростей распространения пламени необходим учет скорости разветвления (в настоящих расчетах с учетом зарождения было установлено, что во всех случаях $\xi = 1$ и что поэтому можно пренебрегать скоростью зарождения цепей при вычислении отношений в таблице). Причина недостаточно близкого соответствия вычисленного по OH отношения с опытным

может заключаться и в том, что теоретическое соотношение (8) получено для упрощенной схемы цепной реакции с учетом диффузии только одного активного центра. Дальнейшее уточнение теоретических соотношений для определения зависимости скорости распространения пламени от теплопроводности и коэффициентов диффузии будет выполнено после опубликования теории распространения пламени с учетом диффузии двух активных центров.

Таблица

Отношение скоростей распространения пламени в метано-кислородных смесях с азотом (воздушная смесь), аргоном и гелием при 9,46% метана

Источник	$(u_0)_{N_2}$	$(u_0)_A$	$(u_0)_{He}$
Опытные данные [2]	0,43	1	1,42
По тепловой теории [2]		1	2,03
По теории Тэнфорда и Пиза [2]	0,36	1	1,32
По соотношению (8) и атомам H	0,31	1	1,77
По соотношению (8) и OH	0,43	1	0,91

ВЫВОДЫ

Получено соотношение, определяющее зависимость скорости распространения пламени от коэффициента диффузии ведущего активного центра и теплопроводности; оно применено для вычисления отношения скоростей распространения пламени в трех метано-кислородных смесях, содержащих азот (воздушная смесь), аргон вместо азота или гелий вместо азота. Теоретические отношения скоростей распространения находятся в соответствии с опытными отношениями.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
14.VI.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1740.
2. W. H. Clingman, R. S. Brokaw, R. N. Pease, Fourth Symposium on Combustion, Baltimore, 1953, стр. 310—313.
3. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 204.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, В. Н. КОСТ, Л. И. ЗАХАРКИН и Р. Х. ФРЕЙДЛИНА

ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФТОРХЛОРПРОИЗВОДНЫХ, ИСХОДЯ ИЗ 1, 1, 1,3-ТЕТРАХЛОРПРОПАНА

Как было показано двумя из авторов этой статьи и Фирстовым [1], ряд разнообразных полихлорпроизводных пропана и пропилена может быть получен, исходя из 1,1,1,3-тетрахлорпропана посредством последовательного проведения реакций дегидрохлорирования и хлорирования. Полученные соединения могут быть использованы для синтеза фторхлорзамещенных пропана и пропилена [2, 3]. Так, например, Хассельдин [3] описал получение ряда фторхлоролефинов типа $CF_3CX{=}CH_2$ и $CF_2ClCX{=}CH_2$, где X=H, Cl, Br фторированием соединений, описанных в вышеупомянутой работе [1].

Нам представлялось интересным получить также и соединения типа $CCl_2FCX{=}CH_2$, где X = H, Cl, в частности, для сравнительного изучения способности к аллильной перегруппировке галоидпропенов строения:

$CCl_3CH{=}CH_2$; (I)	$CCl_3CCl{=}CH_2$; (II)	$CCl_2FCH{=}CH_2$; (III)	$CCl_2FCCl{=}CH_2$; (IV)
$CClF_2{+}CH$ (V)	$CClF_2CCl{=}CH_2$; (VI)	$CF_3CH{=}CH_2$; (VII)	$CF_3CCl{=}CH_2$ (VIII)

Представляло также интерес получить фторхлорпроизводные, содержащие реакционноспособные группы, исходя из 1,1,1,3-тетрахлорпропана. Упомянутые фторхлоролефины получались нами по схеме:

$$CCl_3CHXCH_2Cl\ S\frac{SbF_3}{bCl_5}\begin{cases}\longrightarrow CCl_2FC_9HXCH_2Cl\ (IX) \rightarrow CCl_2FCX{=}CH_2\\ \longrightarrow CClF_2CH_{10}XCH_2Cl\ (X) \rightarrow CClF_2CX{=}CH_2 \downarrow CF_3CX{=}CH_3\end{cases},$$

где X = H, Cl.

Строение монофторидов (III, IV, IX) доказывалось получением из них известных дифторидов (V, VI, X) под действием трехфтористой сурьмы в присутствии пятихлористой сурьмы.

В результате исследования нами установлено, что способность к аллильной перегруппировке уменьшается в ряду $CCl_3CR{=}CH_2$, $CCl_2FCR{=}CH_2$, $CClF_2CR{=}CH_2$, где R=H или Cl. Если $CCl_3CH{=}CH_2$ и $CCl_3CCl{=}CH_2$ нацело изомеризуются при нагревании до 150° [1], то соединения строения $CClF_2CH{=}CH_2$ и $CClF_2CCl{=}CH_2$ практически не способны к аллильной перегруппировке в этих условиях. Соответствующие монофториды занимают промежуточное положение в этом отношении.

Как уже сообщалось [1], 1,1,1-трихлорпропен и 1,1,1,2-тетрахлорпропен конденсируются с бензолом в присутствии небольшого количества $AlCl_3$ уже при комнатной температуре; полученные при этом вещества имеют строение: $C_6H_5CH_2CH{=}CCl_2$ и $C_6H_5CH_2CCl{=}CCl_2$ соответственно, что указывает на наступление аллильной перегруппировки в процессе этой реакции. Было интересно сравнить поведение в этих условиях

1,2-дихлор-1,1-дифторпропена. Оказалось, что в последнем случае реакция идет лишь с трудом при постепенном добавлении все новых порций $AlCl_3$ и при нагревании. Полученное соединение оказалось не дифтормонохлорпроизводным, как следовало бы ожидать, а монофтордихлорпроизводным строения $C_6H_5CH_2CCl{=}CClF$. Строение этого соединения доказано окислением щелочным раствором марганцевокислого калия с получением фенилуксусной кислоты.

Малая вероятность того, что реакция идет с аллильной перегруппировкой за счет атома фтора, заставляет нас предположить, что в данном случае имело место одновременное воздействие на дифторид хлористого алюминия и бензола, что может быть выражено схемой:

$$AlCl_3 \quad F{-}CFCl{-}CH{=}CH_2 \quad H{-}C_6H_5$$

Взаимодействие 1-фтор-1,1-дихлорпропена с бензолом и хлористым алюминием течет аналогично, приводя к получению 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1. В связи с таким необычным течением реакции за счет атома фтора нами было изучено действие на 1-фтор-1,1-дихлорпропен цианистой меди. Ранее нами было показано [4], что 1,1,1-трихлорпропен при взаимодействии с цианистой медью превращается в нитрил γ, γ-дихлорвинилуксусной кислоты.

Реакция цианистой меди с 1-фтор-1,1-дихлорпропеном идет аналогично реакции с 1,1,1-трихлорпропеном за счет атома хлора с аллильной перегруппировкой с образованием нитрила γ-фтор-γ-хлорвинилуксусной кислоты. Строение нитрила доказано гидролизом в среде концентрированной серной кислоты в янтарную кислоту. 1,1-Дифтор-1-хлорпропен реагирует с цианистой медью лишь в жестких условиях при температуре $\sim 250°$ с образованием смеси продуктов, из которой с небольшими выходами выделен нитрил γ, γ-дифторвинилуксусной кислоты и соединение состава $C_4H_4NF_3$, по-видимому, являющееся нитрилом трифтормасляной кислоты. Образование последнего соединения показывает, что реакция течет сложно и, вероятно, сопровождается выделением фтористого водорода.

Из нитрила γ-фтор-γ-хлорвинилуксусной кислоты гидролизом смесью соляной и уксусной кислоты получена γ-фтор-γ-хлорвинилуксусная кислота, охарактеризованная через ее анилид. При действии хлора на нитрил γ-фтор-γ-хлорвинилуксусной кислоты получен нитрил γ-фтор-β-γ, γ-трихлормасляной кислоты. Гидролизом этого нитрила получена γ-фтор-β, γ, γ-трихлормасляная кислота, охарактеризованная через ее анилид. Та же кислота получена при действии хлора на γ-фтор-γ-хлорвинилмасляную кислоту.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение $CClF_2CH_2CH_2Cl$ и $CCl_2FCH_2CH_2Cl$. 210 *г* (1,13 *М*) 1,1,1,3-тетрахлорпропана, 180 *г* (1 *М*) трехфтористой сурьмы и 18 *г* пятихлористой сурьмы нагревались в колбе с длинной вертикальной трубкой, соединенной с прямым холодильником, на масляной бане. Реакция начиналась при 120°, при этом сначала отгонялся дифторид, а затем при повышении температуры — монофторид. Выделялось также значительное количество хлористого водорода. Дистиллат промыт соляной кислотой, затем водой и высушен над хлористым кальцием. При фракционированной перегонке с 40 *см* дефлегматором Вигре получено 88 *г* (51% от теорет.) 1,1-дифтор-1,3-дихлорпропана и 20 *г* (10% от теорет.) 1,1,3-трихлор-1-фторпропана. 1,1-Дифтор-1,3-дихлорпропан кипит при 80,5—81°. n_D^{20} 1,3792; d_4^{20} 1,3520; найдено *MR* 25,48. $C_3H_4Cl_2F_2$. Вычислено *MR* 25,58. Литературные данные для 1,1-дифтор-1,3-дихлорпропана [3]: т. кип. 81—81,5°;

n_D^{20}1,3775; d_4^{20}1,339. 1-Фтор-1,1,3-трихлорпропан кипит при 118-118,5°; n_D^{20}1,4302; d_4^{20}1,4055; найдено *MR* 30,50. $C_3H_4Cl_3F$. Вычислено *MR* 30,55. Найдено: Cl 64,72; 64,62%. Вычислено; Cl 64,40%.

1-Фтор-1,1-дихлорпропен. К 30 *г* (0,18 *М*) 1,1,3-трихлор-1-фторпропана при комнатной температуре при перемешивании постепенно добавлен раствор 15 *г* (0,27 *М*) едкого кали в 30 *мл* спирта. Через 3 часа реакционная смесь разбавлена водой, выделившееся масло отделено и высушено над хлористым кальцием. При перегонке получено 19,7 *г* (84% от теорет.) 1-фтор-1,3-трихлорпропена, кипящего при 57,5—58°; n_D^{20}1,4018; d_4^{20}1,2401; найдено *MR* 25,24 $C_3H_3Cl_2F$F. Вычислено *MR* 25,32. Найдено: Cl 55,31; 55,39%. Вычислено: Cl 55,04%.

Получение $CClF_2CHClCH_2Cl$ и $CCl_2FCHClCH_2Cl$. В круглодонную колбу, снабженную вертикальной трубкой (40 *см*), соединенной с холодильником, было помещено 125 *г* (0,58 *М*) 1,1,1,2,3-пентахлорпропана, 90 *г* (0,50 *М*) трехфтористой сурьмы и 5 *г* пятихлористой сурьмы. Смесь нагревали на голом пламени так, чтобы шла быстрая перегонка. Продукт собирался под слой соляной кислоты, затем был тщательно промыт соляной кислотой и водой и высушен над хлористым кальцием. При перегонке продукта собирались следующие фракции: фракция I до 113°; 1 *г*; фракция II с т. кип. 113—140°; 32,5 *г*; фракция III с т. кип. 140—170; 29,5 *г*; остаток 6 *г*.

После двукратной перегонки фракции II получено 29,5 *г* (28% от теорет.) дифторида, кипящего при 113,5—114,5°; n_D^{23}1,4126. По Хассельдину [3]: т. кип. 113°, n_D^{20}1,415.

Из фракции III выделен монофторид (выход 18% от теорет.) с т. кип. 154—155° (21 *г*); n_D^{20}1,4669; d_4^{20}1,5610; найдено *MR* 35,51, $C_3H_3Cl_4F$. Вычислено *MR* 35,42. Найдено: С 18,14; 18,39; Н 1,50; 1,49; Cl 70,42; 70,12%. Вычислено: С 18,02; Н 1,52; Cl 70,95%.

Варьируя количество $SbCl_5$, можно получить в качестве основного продукта как монофторид, так и дифторид.

1-Фтор-1,1,2-трихлорпропен. Реакция проводилась как описано в опыте получения 1-фтор-1,1-дихлорпропена. При этом из 32 *г* $CCl_2FCHClCH_2Cl$ и 14 *г* КОН в 35 *мл* спирта было получено 15,5 *г* вещества (59,4% от теорет.), которое после двукратной перегонки имело т. кип. 98,5—98,7° (742 *мм*); n_D^{20}1,4402; d_4^{20}1,4353; найдено *MR* 30,02. $C_3H_2Cl_3F$F. Вычислено *MR* 30,08. Найдено: Cl 64,44; 64,20%. Вычислено: Cl 65,09%.

Аллильная перегруппировка 1,1,1-трихлорпропена при нагревании с трехфтористой сурьмой. 12 *г* (0,088 *М*) 1,1,1-трихлорпропена (т. кип. 101°) нагревали при 140—150° с 18 *г* (0,10 *М*) SbF_3 в пробирке из нержавеющей стали в течение 2 час. Получено 11 *г* вещества, кипящего при 131—131,5°, по всем свойствам идентичного с 1,1,3-трихлорпропеном-1; продуктов замещения хлора на фтор не было найдено.

Аллильная перегруппировка $CCl_3CCl = CH_2$ под действием пятихлористой сурьмы. К 24 *г* тетрахлорпропена при охлаждении до 0° было добавлено 1,1 *г* пятихлористой сурьмы. Смесь была оставлена на ночь при комнатной температуре. Продукт реакции был промыт соляной кислотой, водой и высушен над хлористым кальцием. При перегонке было выделено 20 *г* изомерного тетрахлорпропена $CCl_2{=}CCl{-}CH_2Cl$, который после двукратной перегонки имел т. кип. 165,5—166,5° (766 *мм*); n_D^{20}1,5198.

Аллильная перегруппировка 1-фтор-1,1дихлорпропена при нагревании с SbF_3. 11,5 *г* (0,09 *М*) монофтордихлорпропена (т. кип. 58°) нагревали при 150—155° с 15 *г* (0,083 *М*) SbF_3 в стальной пробирке в течение 3 час. Реакционная смесь обработана разбавленной соляной кислотой. Масло отделено и высушено над хлористым кальцием. При фракционировании выделено 4,6 *г* 1,3-дихлор-1-фторпропена-1, кипящего при 88,6—89,3°; n_D^{20}1,4310; d_4^{20}1,3186; найдено *MR* 25,32. $C_3H_3Cl_2F$F. Вычислено *MR* 25,32.

Отношение 1,1-дифтор-1-хлорпропена к нагреванию с трехфтористой

сурьмой. 12 *г* (0,11 *М*) 1,1-дифтор-1-хлорпропена нагревали при 160—180° с 10 *г* (0,06 *М*) SbF_3 в стальной пробирке в течение 4 час. Обратно выделено 11 *г* неизмененного 1,1-дифтор-1-хлорпропена, кипящего при 21—22°. В присутствии небольшого количества $SbCl_5$ гладко идет фторирование с образованием 1,1,1,-трифторпропена.

Отношение 1-фтор-1,1,2-трихлорпропена к нагреванию с трехфтористой сурьмой. 13,1 *г* (0,08 *М*) 1-фтор-1,1,2-трихлорпропена нагревали при 160—180° с 18 *г* (0,1 *М*) SbF_3 в стальной пробирке в течение 4 час. Обратно выделено 10,8 *г* неизмененного 1-фтор-1,1,2-трихлорпропена, кипящего при 98—99°; n_D^{20} 1,4402.

Отношение 1,1-дифтор-1,2-дихлорпропена к нагреванию в присутствии SbF_3. При нагревании 14,7 *г* (0,1 *М*) 1,1-дифтор-1,2-дихлорпропена с 12 *г* трехфтористой сурьмы до 170—180° в течение 4 час. никакой реакции не происходило; выделено 13 *г* 1,1-дифтор-1,2-дихлорпропена в неизмененном виде; т. кип. 54—55°; n_D^{20} 1,3770. В присутствии небольших количеств пятихлористой сурьмы гладко идет фторирование с образованием 1,1,1-трифтор-2-хлорпропена.

Взаимодействие 1,1-дифтор-1,2-дихлорпропена с бензолом и хлористым алюминием. К раствору 12 *г* (0,082 *М*) дифтордихлорпропена в 50 *мл* бензола прибавлено 0,5 *г* хлористого алюминия, и смесь нагревалась до кипения (на водяной бане) в течение 4 час., время от времени в нее добавлялся хлористый алюминий (при прекращении выделения HCl). Всего было добавлено 3 *г* (0,023 *М*). Смесь была вылита в воду. Масляный слой промыт соляной кислотой, водой и высушен над хлористым кальцием. После отгонки бензола остаток был перегнгн в вакууме. Собиралась фракция с т. кип. 86—89 (6 *мм*); 13,2 *г*, что соответствует 78,6% от теорет. При дальнейших перегонках вещество кипело при 84—84,5 (5,5 *мм*); n_D^{20} 1,5256; d_4^{20} 1,2759; найдено *MR* 49,30. $C_9H_7Cl_2F_4F$. Вычислено *MR* 49,32. Найдено: C 52,63; 52,42; H 3,58; 3,33; Cl 34,32; 34,31%. Вычислено: C 52,71; H 3,44; Cl 34,58%.

Взаимодействие 1-фтор-1,1-дихлорпропена с бензолом и хлористым алюминием. В раствор 10 *г* 1-фтор-1,1-дихлорпропена в 50 *мл* бензола добавили по частям 2 *г* $AlCl_3$. Смесь нагревали на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода. Раствор был промыт водой и высушен над $CaCl_2$. После отгонки бензола остаток перегнан в вакууме. Получено 9,1 *г* 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 с т. кип. 95—95,5° (6,5 *мм*); n_D^{20} 1,5495; d_4^{20} 1,2022; найдено *MR* 49,53; вычислено *MR* 49,43. Для 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 известны [1] следующие константы: т. кип. 94—95° (6 *мм*); n_D^{20} 1,5490; d_4^{20} 1,2032.

Нитрил γ-фтор-γ-хлорвинилуксусной кислоты. Смесь 12,9 *г* 1-фтор-1,1-дихлорпропена и 10 *г* цианистой меди нагревали в стальной пробирке при 160—170° в течение 2,5 час. Продукт реакции был отогнан. После двукратной перегонки получено 6 *г* (50,4% от теорет.) нитрила γ-фтор-γ-хлорвинилуксусной кислоты с т. кип. 61—62° (21 *мм*); n_D^{20} 1,4279; d_4^{20} 1,2419; найдено *MR* 24,76; C_4H_3ClFN. Вычислено *MR* 24,79. Найдено: Cl 29,05; 29,03%. Вычислено: Cl 29,66%. Гидролиз нитрила (0,5 *г*) в 10 *мл* 92%-ной серной кислоты при 120° дал (0,3 *г*) янтарной кислоты, не показавшей депрессии температуры плавления смешанной пробы с заведомой янтарной кислотой.

γ-Фтор-γ-хлорвинилуксусная кислота. Раствор 6 *г* нитрила γ-фтор-γ-хлорвинилуксусной кислоты в смеси 10 *мл* уксусной кислоты, 6 *мл* соляной кислоты и 6 *мл* воды кипятили 8 час. Смесь разбавлена водой и экстрагирована эфиром. После отгонки растворителя и двукратной перегонки получено 5,9 *г* (85% от теорет.) γ-фтор-γ-хлорвинилуксусной кислоты с т. кип. 95—96° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4397; d_4^{20} 1,3720; найдено *MR* 26,59; $C_4H_4ClFO_2$.Вычислено *MR* 26,51. Анилид имеет т. пл. 75—76° (из смеси бензол и петролейного эфира). Найдено: N 6,56; 6,64%. $C_{10}H_9ClFNO$. Вычислено: N 6,56%.

γ-Фтор-β, γ, γ-трихлормасляная кислота. Через раствор 4 *г* γ-фтор-γ-хлорвинилуксусной кислоты в 10 *мл* CCl_4 при нагревании до кипения и освещении пропускали хлор до насыщения. После отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. При повторной перегонке получено 5,5 *г* (90% от теорет.) γ-фтор-β-γ-γ-трихлормасляной кислоты с т. кип. 121° (8 *мм*); n_D^{20}1,4654; d_4^{20}1,5756; найдено *MR* 36,77; $C_4H_4Cl_3FO_2$. Вычислено *MR* 36,71. При стоянии кислота закристаллизовалась; т. пл. 29—30° (из петролейного эфира). Найдено: С 23,05; 23,03; Н 2,12; 2,15%. Вычислено: С 22,94; Н 1,92%. Нагреванием кислоты с хлористым тионилом получен ее хлорангидрид ($CFCl_2CHClCCCl$) с т. кип. 62—63° (8 *мм*); n_D^{20}1,4700. Анилид имеет т. пл. 123—124° (из бензола и петролейного эфира). Найдено: N 5,13; 5,16%. Вычислено: N 4,92%.

Нитрил γ-фтор-β-γ-γ-трихлормасляной кислоты. Опыт проводился, как предыдущий. Из 5 *г* нитрила γ-фтор-γ-хлорвинилуксусной кислоты при хлорировании получено 7,1 *г* нитрила γ-фтор-β-γ-γ-трихлормасляной кислоты с т. кип. 87—88° (8 *мм*); n_D^{20}1,4641; d_4^{20}1,5052; найдено *MR* 34,92; $C_4H_3Cl_3FN$. вычислено *MR* 34,99. Найдено: С 25,36; 25,34; Н 1,77; 1,81; Cl 56,19; 56,47%. Вычислено: С 25,22; Н 1,56; Cl 55,86%. При гидролизе нитрила в смеси соляной и уксусной кислот получена γ-фтор-β, γ, γ-трихлормаслянная кислота, идентифицированная в виде ее анилида.

Действие цианистой меди на 1,1-дифтор-1-хлорпропен. Смесь 10 *г* 1,1-дифтор-1-хлорпропена и 10 *г* цианистой меди нагревалась в стальной пробирке до 250° в течение 2 час. Продукт реакции фракционировали. После многократной перегонки получено 2 *г* фракции, кипящей при 122—124°, которая в основном состоит из нитрила γ, γ-дифторвинилуксусной кислоты. Найдено: F 35,24; 35,95%. $C_4H_3F_2N$. Вычислено: F 36,87%. При гидролизе этой фракции, концентрированной серной кислотой, получена янтарная кислота с выходом 50%. Кроме того, получено 2 *г* вещества с т. кип. 139—140°, n_D^{20}1,3421; d_4^{20}1,2484; найдено *MR* 20,77. $C_4H_4F_3N$. Вычислено *MR* 20,18. Найдено: С 39,09; 39,08; Н 3,35; 3,39; N 11,33 11,54%. Вычислено: С 39,03, Н 3,28; N 11,38%. По-видимому, это нитрил трифтормасляной кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Изучена возможность аллильной перегруппировки и обменного разложения соединений строения:

$$CCl_3CH{=}CH_2 \qquad CCl_3CCl{=}CH_2$$
$$CCl_2FCH{=}CH_2 \qquad CCl_2FCCl{=}CH_2$$
$$CClF_2CH{=}CH_2 \qquad CClF_2CCl{=}CH_2$$

при нагревании с трехфтористой сурьмой. По мере возрастания числа атомов фтора в тригалоидметильной группе падает способность этих соединений к изомеризации.

2. Конденсация 1-фтор-1,1-дихлорпропена и 1,1-дифтор-1,2-дихлорпропана с бензолом в присутствии $AlCl_3$ течет за счет атома фтора и с аллильной перегруппировкой.

3. Взаимодействие 1-фтор-1,1-дихлорпропена и 1,1-дифтор-1-хлорпропена с цианистой медью течет с аллильной перегруппировкой за счет атома хлора.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
15.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. И. Фирстов, Докл. АН СССР 78, 717 (1951); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1951,** 505.
2. A. Henne, Nager, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1042 (1951).
3. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1953,** 3371.
4. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954,** 258.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, Ф. К. ВЕЛИЧКО и А. Б. БЕЛЯВСКИЙ

ДИЕНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИХЛОРМЕТИЛЬНУЮ ИЛИ ТРИХЛОРВИНИЛЬНУЮ ГРУППУ

Реакции нуклеофильных реагентов с 1,1,1-трихлорпропеном протекают с перенесением реакционного центра, что может быть иллюстрировано схемой [1, 2]:

$$X^{\ominus} + CH_2{=}CH{-}CCl_3 \longrightarrow X{-}CH_2CH{=}CCl_2 + Cl^{\ominus},$$

где $X^{\ominus} = CN^{\ominus}$, $J^{\ominus}$, $CH_3COO^{\ominus}$ и др.

Было интересно изучить поведение 1,1,1-трихлорпропена в реакции диенового синтеза, в которую, как известно, вступают не только диены-1,4, но и системы с π—σ-сопряжением [3]. Можно было ожидать протекания следующих реакций, например с циклопентадиеном:

а) обычного диенового синтеза

$$C_5H_6 + CH(CCl_3){=}CH_2 \longrightarrow \text{(I)}$$

(I)

б) диенового синтеза с участием 1,1,1-трихлорпропена в качестве π—σ-сопряженной системы

$$C_5H_6 + Cl{-}CCl_2{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \text{(Cl)}C_5H_6{-}CH_2CH{=}CCl_2 \quad \text{(II)}$$

в) предварительной изомеризации 1,1,1-трихлорпропена в 1,1,3-трихлорпропен с последующим взаимодействием его с диеном по схеме обычного диенового синтеза

$$C_5H_6 + CH(CH_2Cl){=}CCl_2 \longrightarrow C_5H_6(CH_2Cl)(CCl_2)$$

Изучение последней возможности тем более интересно, что до сих пор остается неясным, насколько накопление атомов галоида при двойной связи снижает реакционноспособность алкенов и алкадиенов в реакции диенового синтеза. Трихлорэтилен не реагирует с бутадиеном [4]. С циклоном [5] и циклопентадиеном [6] он дает аномальные продукты реакции и лишь с антраценом [4] образует нормальный аддукт. Тетрахлорэтилен не удалось ввести в реакцию диенового синтеза [4].

Галоидзамещенные бутадиены типа $CH_2=CR—CX=CHX$, где $R=H$, CH_3, Cl; $X=Cl$, Br, не вступают в диеновую конденсацию с малеиновым ангидридом [7, 8], лишь 1,4-дихлорбутадиен-1,3 реагирует с малеиновым ангидридом по типу реакции Дильса-Альдера [9]. Возможность использования непредельных соединений этого типа в качестве диенофильных веществ не исследовалась. В связи с этим нами было изучено поведение в реакции Дильса-Альдера недавно синтезированного [10] 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3, совмещающего в одной молекуле трихлорвинильную и винильную группировки.

Оказалось, что 1,1,1-трихлорпропен реагирует с циклопентадиеном при 180—200° с образованием 2-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1)гептена-5. Полученный аддукт не вступает в дальнейшую конденсацию с циклопентадиеном при шестичасовом нагревании в запаянной ампуле при 180—200°. Аддукт 1,1,1-трихлорпропена и циклопентадиена не изменяется после 10-часового кипячения с йодистым натрием в ацетоне, следовательно не содержит атома хлора, способного к обмену на йод, и не может поэтому иметь строение (II). Кроме того, соединение, полученное при дегидрохлорировании продукта реакции 1,1,1-трихлорпропена с циклопентадиеном, присоединяет только один эквивалент уксуснокислой ртути и, следовательно, содержит в молекуле только одну $—CH=CH$-группировку *; такое соединение может образоваться только из (I) и должно иметь строение 2-(дихлорметилен)-бицикло-(2,2,1)гептена-5. Схема (в) отпадает также потому, что 1,1,3-трихлорпропен не удалось ввести в реакцию диенового синтеза с циклопентадиеном, изопреном и бутадиеном. Этими реакциями строение аддукта 1,1,1-трихлорпропена и циклопентадиена, как 2-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1)гептена-5 подтверждается достаточно однозначно. 2-(Трихлорметил)-бицикло-(2,2,1)-гептен-5 был восстановлен над Pt-катализатором в 2-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1)гептан, а также превращен в кристаллическое вицинальное хлормеркурметоксипроизводное действием уксуснокислой ртути в метиловом спирте с последующей обработкой продукта реакции раствором хлористого натрия.

При нагревании с 92%-ной серной кислотой 2-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1)гептен-5 и 2-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1)гептан осмоляются, не образуя соответствующих кислот. Азотная кислота удельного веса 1,513 бурно окисляет эти соединения уже при комнатной температуре с образованием муравьиной кислоты и неперегоняющихся смолистых продуктов реакции.

Попытка заставить 1,1,1-трихлорпропен прореагировать с циклогексеном по схеме (б) при 180—200° успеха не имела; из реакционной смеси выделено исходное количество неизмененного циклогексена. Выяснилось далее, что 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 не способен вступать в реакцию Дильса-Альдера в качестве диеновой составляющей, очевидно вследствие значительной делокализации π-электронного облака трихлорвинильной группировки и нарушения тем самым π-π-сопряжения двойных связей. Нам не удалось получить аддуктов 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом и циклогексеном, несмотря на широкое варьирование условий реакции (100—180°, 2—8 час. в бензоле

* Ранее было показано [11], что система $CCl_2=CH—$ не присоединяет ацетата ртути.

и без растворителя). В то же время 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 оказался весьма активным диенофилом за счет винильной группировки, образуя с циклопентадиеном в сравнительно мягких условиях (80°, бензол) аддукт:

При проведении реакции без растворителя 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 энергично полимеризуется, не давая продукта диенового синтеза.

Наличие трихлорвинильной группировки в аддукте 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с циклопентадиеном доказано превращением его действием натрия в соответствующий замещенный ацетилен, охарактеризованный Ag- и Hg-производными:

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-(Трихлорметил)-бицикло-(2,2,1) гептен-5. Смесь 54 *г* (0,37 *М*) 1,1,1-трихлорпропена, 25 *г* (0,38 *М*) циклопентадиена, 0,05 *г* гидрохинона и 30 *мл* бензола нагревалась 6 час. в запаянных ампулах при 180—200°. После двукратной перегонки на колонке получено 45 *г* (57%) от теорет.) 2-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1) гептена-5 с т. кип. 93° (9 *мм*); n_D^{20} 1,5270; d_4^{20} 1,3280; найдено *MR* 48,97; для $C_8H_9Cl_3$F вычислено *MR* 48,87. Найдено: С 45,99; 46,00; Н 4,23; 4,22%. $C_8H_9Cl_3$. Вычислено: С 45,43; Н 4,29%. Остаток в перегонной колбе представлял собой вязкий полимер.

Реакция 2-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1) гептена-5 с ацетатом ртути. В теплый раствор 5,4 *г* (1,7 *м М*) уксуснокислой ртути в 30 *мл* метилового спирта прибавлено 3,6 *г* (1,7 *м М*) 2-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1) гептена-5. Смесь оставлена на 12 час., затем вылита в горячий раствор NaCl, через полчаса жидкость декантирована; к остатку прибавлено 5 *мл* метилового спирта; смесь нагрета до кипения, спустя 12 час. осадок вицинального хлормеркурметокси-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1) гептана отфильтрован и дважды перекристаллизован из ацетона. Выход 2 *г* (42% от теорет.); т. пл. 140° с разложением. Найдено: С 23,22; 23,48; Н 2,40; 2,54; Cl 29,45; 29,64%. $C_9H_{12}Cl_4HgO$. Вычислено: С 22,66; Н 2,33; Cl 29,69%.

2-(Трихлорметил)-бицикло-(2,2,1) гептан. В утку для гидрирования, установленную на качалке, помещено 15 *г* (7,1 *м М*) 2-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1) гептена-5, 15 *г* метилового спирта и 0,13 *г* платиновой черни. Реакционная смесь перемешивалась 20 час. при ~20° в атмосфере водорода, затем раствор отфильтрован; при перегонке фильтрата выделена фракция

с т. кип. 62,5—63° (3 *мм*), представляющая собою 2-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1) гептан с небольшой примесью 2-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1)-гептена-5. Для очистки от последнего полученная фракция обработана избытком раствора уксуснокислой ртути в метиловом спирте. Спустя 12 час. смесь вылита в воду, 2-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1) гептан экстрагирован эфиром. После высушивания экстракта над $CaCl_2$ и перегонки в вакуме выделено 9 *г* (59% от теорет.) чистого 2-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1) гептана с т. кип. 92° (9 *мм*); n_D^{20} 1,5170; d_4^{20} 1,3060, найдено *MR* 49,47; для $C_8H_{11}Cl_3$ вычислено *MR* 49,35. Найдено: С 45,20; 45,24; Н 5,01; 5,26%. $C_8H_{11}Cl_3$. Вычислено: С 45,01; Н 5,20%.

2-(Дихлорметилен)-бицикло-(2,2,1) гептен-5. К раствору 29 *г* (13,7 *мМ*) 2-(трихлорметил)-бицикло-(2,2,1) гептена-5 в 25 *мл* метилцеллозольва при 70—80° прибавлен по каплям при перемешивании раствор эквимолекулярного количества КОН в 25 *мл* метилцеллозольва. Смесь нагревалась еще час при 90—100, после чего вылита в воду, нижний слой отделен, промыт водой и высушен над $CaCl_2$. После двукратной перегонки получено 16 *г* (67% от теорет.) 2-(дихлорметилен)-бицикло-(2,2,1) гептена-5 с т. кип. 96° (25 *мм*); n_D^{20} 1,5350; d_4^{20} 1,2374; найдено *MR* 44,05; для $C_8H_7Cl_2$2F вычислено *MR* 43,54. Найдено: С 54,33; 54,36; Н 4,55; 4,52; Cl 40,62; 40,77%. $C_8H_7Cl_2$. Вычислено: С 54,90; Н 4,61; Cl 40,52%.

Реакция 2-(дихлорметилен)-бицикло-(2,2,1) гептена-5 с уксуснокислой ртутью. К эмульсии 1,4 *г* (8 *мМ*) 2-(дихлорметилен)-бицикло-(2,2,1) гептена-5 в 5 *мл* метанола прилит раствор 5,1 *г* (16 *мМ*) уксуснокислой ртути в 30 *мл* метанола; смесь оставлена при ~ 20° на 12 час., затем вылита в раствор 10 *г* NaCl в 40 *мл* воды; спустя час прозрачный раствор декантирован и обработан избытком 10%-ного NaOH. Выпавшая окись ртути отфильтрована, промыта спиртом и эфиром и высушена при 50°. Вес HgO 1,8 *г*, что соответствует 8,3 *мМ* не вступившей в реакцию $Hg(OCOCH_3)_2$. При растирании оставшегося после декантации маслообразного осадка с эфиром выделены кристаллы вицинального хлормеркурметокси-(дихлорметилен)-бицикло-(2,2,1) гептана, плавящиеся после двукратной перекристаллизации из смеси хлороформ-эфир (1 : 1) при 154,5—156°; выход 0,5 *г* (14% от теорет.). Найдено: С 24,42; 24,37; Н 2,37; 2,56%. $C_9H_{11}Cl_3HgO$. Вычислено: С 24,50; Н 2,29%.

2-(Трихлорвинил)-бицикло-(2,2,1) гептен-5. 38 *г* (0,24 *М*) 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3, 16 *г* (0,24 *М*) циклопентадиена и 0,05 *г* гидрохинона в 30 *мл* абс. бензола нагреты в запаянной ампуле при 80° в течение 6 час. После отгонки бензола и двукратной перегонки остатка в вакууме на колонке получено 15 *г* (27% от теорет.) 2-(трихлорвинил)-бицикло-(2,2,1) гептена-5 с т. кип. 83—84° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5468; d_4^{20} 1,3372; найдено *MR* 53,00; для $C_9H_9Cl_3$2F вычислено *MR* 53,03. Найдено: С 48,46; 48,17; Н 3,98; 3,93; Cl 47,60; 47,67%. $C_9H_9Cl_3$. Вычислено: С 48,36; Н 4,06; Cl 47,60%.

Бицикло-(2,2,1) гептен-5-ил-2-ацетилен. К суспензии 8,2 *г* (0,36 *г*-атома) мелко раздробленного натрия в 50 *мл* эфира добавлена при перемешивании одна треть раствора 20 *г* (0,09 *М*) 2-(трихлорвинил)-бицикло-(2,2,1) гептена-5 в 50 *мл* эфира. При слабом подогревании, спустя 5 мин., реакция бурно началась и потребовалось временное наружное охлаждение ледяной водой. Остаток эфирного раствора 2-(трихлорвинил)-бицикло-(2,2,1) гептена-5 прибавлен по каплям за 60 мин. Спустя 12 час. в реакционную массу добавлено 50 *мл* метилового спирта; после окончания вспенивания смесь вылита в воду, слои разделены, водный промыт эфиром, эфирная вытяжка присоединена к органическому слою, из которого после сушки над $CaCl_2$ и перегонки в вакууме на колонке выделено 7,3 *г* (69,5% от теорет.) бицикло-(2,2,1)-гептена-5-ил-2-ацетилена — подвижной жидкости с резким запахом с т. кип. 54—55° (29 *мм*); n_D^{20} 1,4922; d_4^{20} 0,9227; найдено *MR* 37,17; для C_9H_{10}FF; вычислено *MR* 36,89. Найдено: С 91,31; 91,39; Н 8,47; 8,48%. C_9H_{10}. Вычислено: С 91,45; Н 8,55%.

Бицикло-(2,2,1) гептен-5-ил-2-этинилсеребро. К раствору 0,17 *г* (1 *мМ*) азотнокислого серебра в 5 *мл* дистиллированной воды прибавлен по каплям 25%-ный NH_4OH до растворения осадка и затем раствор 0,12 *г* (1 *мМ*) бицикло-(2,2,1) гептен-5-ил-2-ацетилена в 5 *мл* метанола. Выпавший осадок бицикло-(2,2,1) гептен-5-ил-2-этинилсеребра отфильтрован, промыт спиртом и эфиром и высушен в вакууме. Выход 0,22 *г* (~ 100% от теорет.). Бицикло-(2,2,1) гептенилэтинилсеребро обугливается в интервале 130—140° и при быстром нагревании до 300° разлагается со взрывом. Найдено: Ag 48,07; 48,33%. C_9H_9Ag. Вычислено: Ag 47,93%.

Бис-[бицикло-(2,2,1)гептен-4-ил-2-этинил]ртуть. К раствору 0,33 *г* (1,22 *мМ*) сулемы в 3 *мл* дистиллированной воды прилит раствор 0,82 *г* (2,47 *мМ*) KJ в 2 *мл* воды и после растворения осадка — 1 *мл* 10%-ного KOH. Незначительный осадок отделен центрифугированием, к прозрачному раствору прибавлено по каплям при перемешивании 0,24 *г* (1 *мМ*) бицикло-(2,2,1) гептен-5-ил-2-ацетилена в 10 *мл* метанола. Спустя 15 мин. осадок бис-[бицикло-(2,2,1) гептен-5-ил-2-этинил]ртути отфильтрован, промыт 5 *мл* охлажденного до 0° метанола и перекристаллизован из этилового спирта; выход 0,28 *г* (63,5% от теорет.); т. пл. 150,5 –151,5. Найдено: C 49,56; 49,63; H 4,14; 4,28; Hg 45,77; 45,65%. $C_{18}H_{18}Hg$. Вычислено: C 49,71; H 4,17; Hg 46,12%.

ВЫВОДЫ

1. 1,1,1-Трихлорпропен реагирует с циклопентадиеном по обычной схеме диенового синтеза.

2. 1,1,2-Трихлорбутадиен-1,3 вступает в реакцию Дильса-Альдера только в качестве диенофила.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 19.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954**, 258.
2. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Успехи химии **25**, 665 (1956).
3. K. Alder, H. Söll, Liebigs Ann. Chem. **565**, 57 (1949); K. Alder, F. Pascher, A. Smitz, Ber. 76, 27 (1943).
4. В. М. Зороастрова и Б. А. Арбузов, Докл. АН СССР **60**, 59 (1948).
5. В. С. Абрамов и К. А. Шапшинская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1946**, 455.
6. K. Alder, H. F. Rickert, Liebigs Ann. Chem. **543**, 1 (1940).
7. А. А. Петров, Ж. общ. химии **13**, 237, 331 (1943).
8. G. J. Berchet, W. H. Carothers, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2004 (1933).
9. R. Criegee, W. H. Hörauf, W. D. Schellenberg, Ber. **86**, 126 (1953).
10. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. Б. Белявский, Докл. АН СССР **122**, 821 (1958).
11. Ф. К. Величко, Диссертация, Ин-т элементоорганических соединений, М., 1957.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

К. А. АНДРИАНОВ и С. Е. ЯКУШКИНА

СИНТЕЗ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ГРУППАМИ В ЦИКЛЕ

Синтез полиорганосилоксанов с линейными цепями молекул представляет собой значительные трудности. Метод гидролиза дифункциональных мономеров приводит, как правило, к получению смеси низкомолекулярных продуктов с циклической и линейной структурой молекул, причем реакция идет преимущественно в сторону образования циклических продуктов [1]. Полагают, что при согидролизе дифункциональных мономеров также преимущественно получаются смешанные циклические соединения. В связи с этим большой интерес приобретает изучение реакций синтеза полиорганоциклосилоксанов с последующим превращением их в полимеры с линейной структурой. В литературе описаны синтезы полидиметилциклосилоксанов [2], полидиэтилциклосилоксанов [3], полифенилметилциклосилоксанов и некоторых циклических соединений, содержащих у кремния одновременно метильные или этильные группы и водород [4].

Циклические соединения, в которых содержатся одновременно наряду с диметилсилоксановыми звеньями также и другие, в литературе не описаны. Разработка методов синтеза и превращения смешанных полиорганоциклосилоксанов представляет большой теоретический и практический интерес, так как, с одной стороны, позволяет установить влияние различных групп на процесс образования циклов и на реакции их превращения, а с другой — получать линейные полимеры, содержащие различные органические радикалы у атомов кремния в строго определенном порядке. Методы получения полимеров с линейной структурой молекул, у которых чередование различных групп и радикалов регулярно в полимерной цепи, совершенно не разработаны, и в литературе нет никаких сведений по этому вопросу.

В данной работе сделаны попытки синтезировать полиорганоциклосилоксаны, у которых наряду с диметилсилоксановыми группами в цикле содержатся фенилметилсилоксановые, хлорфенилметилсилоксановые и дифенилсилоксановые группы в различных соотношениях друг к другу. В основу метода синтеза смешанных полиорганоциклосилоксанов была положена реакция согидролиза двух различных дифункциональных мономеров водой в кислой среде.

$$n\,R_2SiCl_2 + m\,RR'SiCl_2 + (n+m)\,H_2O \rightarrow \overbrace{(RR'SiO)_m\,(R_2SiO)_m}^{O} + 2\,(n+m)\,HCl$$

По данной схеме реакции был проведен согидролиз диметилдихлорсилана с фенилметилдихлорсиланом, хлорфенилметилдихлорсиланом и дифенилдихлорсиланом. Как показали опыты, при согидролизе указанных выше дифункциональных соединений в избытке воды при соотношении диметилдихлорсилана к другим указанным компонентам 1 : 1 и 1 : 0,74 всегда получались циклические соединения, содержащие преимущественно 8-членные циклы, причем отношение между диметилсилоксановыми

группами и другими органосилоксановыми группами в цикле были 1 : 1 и 3 : 1. При выделении индивидуальных полиорганоциклосилоксанов 6-членные циклы обнаружены не были. Если они и образовывались, то в весьма небольшом количестве и при фракционировании выделить их не удалось. Соединения же с большим количеством звеньев в цикле и в описанных условиях гидролиза получались всегда в значительных количествах. Так, при согидролизе диметилдихлорсилана с метилфенилдихлорсиланом, кроме 8-членных циклов, был выделен октаметилтетрафенилциклогексасилоксан, т. е. 12-членный цикл. Выделить высшие циклы в других случаях пока не удалось. При согидролизе хлорфенилдихлорсилана с диметилдихлорсиланом удалось выделить только 8-членные циклы с соотношением диметилсилоксановой группировки к хлорфенилметилсилоксановой 1 : 1 и 3 :1. При согидролизе диметилдихлорсилана с дифенилдихлорсиланом был выделен только один 8-членный цикл с соотношением диметилсилоксановой группы к дифенилсилоксановой 3 : 1. Во всех случаях легко выделялись 8-членные циклы с хорошими выходами.

Все выделенные полиорганоциклосилоксаны представляли собой стабильные жидкости, хорошо перегоняющиеся в вакууме без разложения. Структура полученных соединений устанавливалась по элементарному составу, инфракрасным спектрам и качественным реакциям на функциональные группы. Проба на содержание гидроксильных групп с металлическим натрием дала отрицательный результат. При определении спектров поглощения для гептаметилфенилциклотетрасилоксана и гексаметилдифенилциклотетрасилоксана в инфракрасной области были обнаружены частоты, характерные для связей Si—C_6H_5 1,429 *см*$^{-1}$, Si—CH_3 и Si—$(CH_3)_2$ 1259 *см*$^{-1}$ и 800 *см*$^{-1}$ и для связи Si—O—Si в 8-членном цикле 1080—1090 *см*$^{-1}$. Свойства полученных соединений приведены в таблице. Была исследована также вязкость у синтезированных полиорганоциклосилоксанов при различных температурах и установлено, что при введении в цикл вместо диметилсилоксановой группы фенилметилсилоксановой, хлорфенилметилсилоксановой или дифенилсилоксановой новой группы вязкость циклов резко увеличивается. Фенильные группы оказывают влияние на вязкость циклов различно, в зависимости от того, находятся ли обе группы у одного или у двух атомов кремния. Цикл, содержащий две фенильные группы у одного атома кремния, имеет бо́льшую вязкость (см. таблицу).

Расчет энергии активации вязкого течения E в интервале температур $-10 \div +50°$ для различных циклов показал, что E сильно зависит от содержания в цикле фенильных групп (см. таблицу).

Предварительными опытами установлено, что циклические соединения способны к полимеризации под действием катализаторов. Вопросы, связанные с механизмом и кинетикой полимеризации таких циклов, явятся предметом нашего отдельного сообщения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согидролиз диметилдихлорсилана с метилфенилдихлорсиланом. К смеси 60 *мл* воды и 100 *мл* серного эфира постепенно в течение 1 часа при перемешивании вводилась смесь, состоящая из 42 *г* диметилдихлорсилана (1 *M*) и 46 *г* метилфенилдихлорсилана (0,74 *M*). Температура поддерживалась ~ 30°. Перемешивание продолжалось ~ 1 часа. Отслоившиеся продукты гидролиза отделялись, промывались водой и сушились прокаленным сульфатом натрия. В результате многократной фракционированной разгонки были выделены: а) Октаметилциклотетрасилоксан с т. кип. 64° (12 *мм*); выход 5,05%. Найдено: С 32,69; 32,60; Н 8,12; 8,30; Si 37,02; 36,97%. $C_8H_{24}Si_4O_4$. Вычислено: С 32,43; Н 8,10; Si 37,50%. б) Гептаметилфенилциклотетрасилоксан с т. кип. 111—113° (7 *мм*); выход 11,7%. Найдено: С 42,90; 43,02; Н 7,66; 7,54; Si 31,04; 30,96%;

Таблица

Соединение	Температура кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	η 20° *сст*	*E* в *кал*
Октаметилциклотетрасилоксан $(CH_3)_2Si-O-Si-(CH_3)_2$ O O $(CH_3)_2Si-O-Si-(CH_3)_2$	64(12)	0,9413	1,4013	74,5	74,47	3,3	—
Гептаметилфенилциклотетрасилоксан $(CH_3)_2Si-O-Si-(CH_3)_2$ O O $(CH_3)_2Si-O-Si(C_6H_5)(CH_3)$	111—113 (7)	1,0163	1,4490	94,59	94,36	6,16	4827
Гексаметилдифенилциклотетрасилоксан $(CH_3)_2Si-O-Si(C_6H_5)(CH_3)$ O O $(CH_3)_2Si-O-Si(C_6H_5)(CH_3)$	167—168 (7)	1,0602	1,4881	113,58	113,94	16,47	5730
Октаметилтетрафенилциклогексасилоксан C_6H_5 CH_3 C_6H_5 $(CH_3)_2Si-O-Si-O-Si$ O O CH_3 $(CH_3)_2Si-O-Si-O-Si(C_6H_5)(CH_3)$ C_6H_5 CH_3	182 (2)	1,0916	1,5170	190,34	190,24	46,23	—
Гексаметилдифенилциклотетрасилоксан $(CH_3)_2Si-O-Si(C_6H_5)_2$ O O $(CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2$	166—170 (8)	1,0623	1,4880	113,68	113,94	21,08	7709
Гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксан $(CH_3)_2Si-O-Si(CH_3)_2$ O O $(CH_3)_2Si-O-Si(C_6H_4Cl)(CH_3)$	150 (18)	1,0882	1,4557	97,88	98,50	10,49	5873
Гексаметилдихлорфенилциклотетрасилоксан	182—184 (4)	1,1756	1,4989	121,99	122,56	41,88	10384

$C_{13}H_{26}Si_4O_4$. Вычислено: C 43,57; H 7,26; Si 31,8%. в) Гексаметилдифенилциклотетрасилоксан с т. кип. 167—168° (7 *мм*); выход 21,8%. Найдено: C 50,68; H 7,04; 7,05; Si 26,85; 27,06%. $C_{18}H_{28}Si_4O_4$. Вычислено: C 51,42; H 6,66; Si 26,66%. г) Октаметилтетрафенилциклогексасилоксан с т. кип. 182° (2 *мм*); выход 18,1%. Найдено: C 55,20; 55,00; H 6,48; 6,59; Si 23,13; 23,0%. $C_{32}H_{44}Si_6O_6$. Вычислено: C 55,49; H 6,35; Si 24,47%. д) **Высококипящий остаток, выход 22,1%.**

Согидролиз диметилдихлорсилана с дифенилдихлорсиланом. Методика согидролиза была аналогична предыдущей. В результате фракционированной разгонки были получены: а) Гексаметилдифенилциклотетрасилоксан, т. кип. 166—170° (8 *мм*); выход 22,3%. Найдено: C 51,96;

52,20; H 7,16; 7,40; Si 25,59; 25,51%. $C_{18}H_{28}Si_4O_4$. Вычислено: C 51,42; H 6,66; Si 26,66%. б) Остаток — выход 60,9%.

Согидролиз диметилдихлорсилана с хлорфенилметилдихлорсиланом проводился по методике, аналогичной описанной выше. В результате фракционированной разгонки были выделены: а) Гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксан с т. кип. 150° (18 *мм*); выход 23,5%. Найдено: C 39,00; 38,97; H 6,10; 6,21; Si 27,92; Cl 9,30%. $C_{13}H_{25}Si_4O_4Cl$. Вычислено: C 39,21; H 6,36; Si 28,53; Cl 9,04%. б) Гексаметилдихлорфенилциклотетрасилоксан с т. кип. 182° (4 *мм*); выход 32,1%. Найдено: C 43,92; H 5,00; Si 22,32; Cl 14,03%. $C_{18}H_{26}Si_4O_4Cl_2$. Вычислено: C 44,18; H 5,31; Si 22,96; Cl 14,51%.

ВЫВОДЫ

1. При согидролизе диметилдихлорсилана с метилфенилдихлорсиланом и дифенилдихлорсиланом образуются циклические продукты, содержащие одновременно диметилсилоксановые и фенилметил- и дифенилсилоксановые группы в соотношении 3 : 1 и 1 : 1. При согидролизе диметилдихлорсилана с хлорфенилметилдихлорсиланом образуются циклические продукты, содержащие одновременно диметилсилоксановые и хлорфенилметилсилоксановые группы в соотношениях 3 : 1 и 1 : 1.

2. Синтезированы новые восьмичленные циклы: гептаметилфенилциклотетрасилоксан, гексаметилдифенилциклотетрасилоксан, гептаметилхлорфенилциклотетрасилоксан, гексаметилдихлорфенилциклотетрасилоксан и 12-членный цикл — октаметилтетрафенилциклогексасилоксан.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
24.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Pathode, D. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 358 (1946).
2. W. Pathode, D. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 360 (1946).
3. К. А. Андрианов и др., Успехи химии **18**, 145 (1949).
4. B. Okawara, U. Takanishi, M. Sakiyama, Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 608 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

*В. Ф. МИРОНОВ, В. В. НЕПОМНИНА и Л. А. ЛЕЙТЕС**

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПЕРЕГРУППИРОВКА α, β-ДИХЛОРАЛКИЛТРИХЛОРСИЛАНОВ ПРИ ИХ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ ХЛОРИСТЫМ АЛЮМИНИЕМ

В предыдущих работах [1—6] мы сообщали о ряде закономерностей, обнаруженных при дегидрохлорировании некоторых кремнеорганических соединений. В частности, было установлено [1, 7], что α, β-дихлорэтилтрихлорсилан отщепляет при действии хинолина β-хлоратом, а при действии хлористого алюминия — α-хлоратом. Впоследствии [8, 9] было также найдено, что и α, β-дибромэтилтрихлорсилан ведет себя при дегидробромировании хлористым алюминием аналогичным образом:

$$Cl_3SiCHXCH_2X \begin{cases} \xrightarrow{\text{хинолин}} Cl_3SiCX{=}CH_2 \\ \xrightarrow{AlCl_3} Cl_3SiCH{=}CHX \end{cases},$$

где $X = Cl$ или Br.

Полученные результаты были неожиданными, так как нами было окончательно установлено [5, 6], что независимо от дегидрохлорирующего реагента (хинолин или $AlCl_3$) β-хлоратом всегда отщепляется легче, чем α-хлоратом.

При дегидрохлорировании хлористым алюминием α, β-дихлорпропилтрихлорсилана наряду с α-хлорпропенилтрихлорсиланом был обнаружен [3] также и β-хлоризопропенилтрихлорсилан

$$Cl_3SiCHClCHClCH_3 \xrightarrow{AlCl_3} Cl_3SiCCl{=}CHCH_3 + Cl_3Si\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CHCl.$$

На основании вышеизложенных фактов одним из нас [6] был предложен механизм дегидрохлорирования α, β-дихлоралкилтрихлорсиланов хлористым алюминием. Механизм этот предусматривает первоначальное отщепление β-хлоратома и последующую изомеризацию образовавшегося β-ионкарбония с перемещением Cl_3Si-группы от α- к β-углеродному атому (см. схему 1):

$$Cl_3Si\underset{X}{\overset{Cl}{C}}{-}\underset{Z}{\overset{Cl}{C}}{-}H \xrightarrow{AlCl_3} \left[Cl_3Si\underset{X}{\overset{Cl}{C}}{-}\underset{Z}{\overset{+}{C}}H \rightleftarrows Cl\underset{X}{\overset{+}{C}}{-}\underset{Z}{\overset{H}{C}}SiCl_3 \right] \rightarrow Cl_3Si\underset{X}{\overset{Cl}{C}}{=}CHZ + Cl_3Si\underset{Z}{C}{=}\underset{X}{C}Cl,$$

где X и $Z = H$ или CH_3.

---

* Л. А. Лейтес выполнена спектрографическая часть работы.

Предложенная схема хорошо объясняет структуру получаемых веществ при дегидрохлорировании α, β-дихлорэтил- и α, β-дихлорпропилтрихлорсиланов. Действительно, если X и Z являются атомами водорода, то изомеризация с переходом Cl_3Si-группы идет полностью, что и создает впечатление об отщеплении α-хлоратома. Если же X=H, а $Z=CH_3$, то изомеризация с переходом Cl_3Si-группы (идущая, правда, частично) приводит к превращению пропильного радикала в изопропенильный.

В целях проверки приведенной схемы мы в настоящей работе подвергли дегидрохлорированию хлористым алюминием α, β-дихлоризопропилтрихлорсилан, который хинолином дегидрохлорируется только до α-хлоризопропенилтрихлорсилана [2]. После дегидрохлорирования α, β-дихлоризопропилтрихлорсилана хлористым алюминием было получено индивидуальное вещество, которое ни по константам, ни по спектрам комбинационного рассеяния не соответствовало ни одному из двух возможных [2] хлоризопропенилтрихлорсиланов: $Cl_3SiC(CH_3){=}CHCl$ или $Cl_3SiC(=CH_2)CHCl$.

Следовательно, полученное соединение могло быть одним из шести возможных хлорпропенил- или хлораллилтрихлорсиланов:

1) $Cl_3SiC(X){=}CH{-}CH_3$ 2) $Cl_3Si{-}CH{=}C(X){-}CH_3$ 3) $Cl_3SiCH{=}CH{-}CH_2X$

4) $Cl_3Si{-}CH(X){-}CH{=}CH_2$ 5) $Cl_3SiCH_2{-}C(X){=}CH_2$ 6) $Cl_3SiCH_2{-}CH{=}CHX$

Соединения (1 и 6) были нами ранее получены, и их свойства (спектры КРС, n_D^{20}; d_4^{20} и температура кипения) не совпадали со свойствами неизвестного соединения. Для окончательного доказательства структуры полученного соединения мы провели ниже представленные (см. схему 2) превращения, которые позволяют с несомненностью утверждать, что структура полученного соединения соответствует β-хлорпропенилтрихлорсилану, т. е. соединению (2).

$$Cl_3SiC(Cl)(CH_3){-}CH_2Cl \rightarrow Cl_3SiC(CH_3){=}CHCl \xrightarrow{CH_3MgCl} (CH_3)_3SiC(CH_3){=}CHCl \xrightarrow{(CH_3)_3SiCl,\ Na} (CH_3)_3SiCH{=}C(CH_3)Si(CH_3)_3$$

$$Cl_3SiC(Cl)(CH_3){-}CH_2Cl \rightarrow Cl_3SiCH{=}C(Cl){-}CH_3 \rightarrow (CH_3)_3SiCH{=}C(Cl)CH_3 \xrightarrow{(CH_3)_3SiCl,\ Na} (CH_3)_3SiCH{=}C(CH_3)Si(CH_3)_3$$

Идентичность $(CH_3)_3SiCH{=}C(CH_3)Si(CH_3)_3$, полученных как по верхней, с хинолином, так и по нижней ветви с $AlCl_3$, достоверно доказывается совпадением спектров КРС и констант этих соединений. 1,2-бис(Триметилсилил)метилэтилен [3] по верхней ветви схемы 2 был в настоящей работе получен и охарактеризован заново. Что касается соединений (3, 4 и 5), то они в превращениях схемы 2 должны были образовать совершенно иные бис-(триметлсилил) пропилены, некоторые из которых были нами получены ранее [3].

Таким образом предложенный механизм дегидрохлорирования α, β-дихлоралкилтрихлорсиланов приобретает большую степень вероятности. Действительно, в случае дегидрохлорирования α, β-дихлоризопропилтрихлорсилана, согласно схеме 1 (когда $X = CH_3$, а $Z = H$), должна наблюдаться изомеризация с переходом Cl_3Si-группировки к соседнему атому углерода, ведущая к превращению изопропильного радикала в пропенильный, что имеет место в действительности. Вероятно, что механизм [1] дегидрохлорирования хлористым алюминием $Cl_3SiCH(Cl)CH_2SiCl_3$, приводящей к образованию, помимо $Cl_3SiCH{=}CHSiCl_3$, также и к $Cl_3SiC(=CH_2)SiCl_3$ (т. е. связанный тоже с переходом Cl_3Si-группы), имеет общую природу с вышеотмеченной перегруппировкой α, β-дихлоралкилтрихлорсиланов при их дегидрохлорировании хлористым алюминием.

Что касается результатов дегидрохлорирования хинолином β, γ-дихлоралкилтрихлорсиланов, то мы уже отмечали [3], что при дегидрохлорировании β, γ-дихлорпропилтрихлорсилана образуется два непредельных соединения. В настоящей работе мы установили, что при дегидрохлорировании хинолином β, γ-дихлоризобутилтрихлорсилана образуются также два соединения

$$Cl_3SiCH_2C(Cl)(CH_3){-}CH_2Cl \xrightarrow{\text{хинолин}} Cl_3SiCH_2{-}C(=CH_2){-}CH_2Cl + Cl_3SiCH_2C(CH_3){=}CHCl$$

Таким образом можно сделать вывод, что при дегидрохлорировании хинолином α, β-дихлоралкилтрихлорсиланов образуется лишь одно непредельное соединение с α, β-положением кратной связи, а при дегидрохлорировании β, γ-дихлоралкилтрихлорсиланов образуются два непредельных соединения с различным положением кратных связей.

Как известно, γ-хлоралкилсиланхлориды хинолином не дегидрохлорируются вовсе [4, 5]. При отсутствии в структуре этих соединений Cl_3Si-группировки они также не могут быть дегидрохлорированы и хлористым алюминием [1]. Поэтому мы попытались осуществить дегидрохлорирование $CH_3Cl_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$ пиролизом этого соединения при 600° в пустой стеклянной трубке. При этом оказалось, что с выходом 48% образуется аллилметилдихлорсилан. Подмеси ожидаемого метилпропенилдихлорсилана обнаружено не было даже на основании анализа спектров КРС

$$CH_3Cl_2SiCH_2CH_2CH_2Cl \xrightarrow{600^\circ} CH_3Cl_2SiCH_2CH{=}CH_2$$

Ранее [4] при пиролизе $Cl_2CH_3SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$ на активированном угле мы получили несколько иные результаты, а именно было установлено, что, кроме $CH_3Cl_2SiCH{=}C(CH_3)_2$ и $CH_3Cl_2SiCH_2{-}C(CH_3){=}CH_2$, образовалось даже соединение $Cl_2CH_3SiCH_2CH{=}CHCH_3$. Все это побудило нас повторить пиролиз $CH_3Cl_2SiCH_2CH(CH_3)CHCl$ при 600° без активированного угля в пустой стеклянной трубке. В результате проведенного пиролиза была получена смесь двух соединений: металлил- и изокротилметилдихлорсиланов (70 : 30), однако образования β-бутенилметилдихлорсилана отмечено не было.

Синтез исходных γ-хлоралкилметилдихлорсиланов обычно осуществляется под давлением в автоклаве при ~160° и в присутствии катализатора платина на угле [4, 10]

$$CH_2{=}CHCH_2Cl + HSiCl_2CH_3 \xrightarrow{\sim 160^\circ} ClCH_2CH_2CH_2SiCl_2CH_3$$

В настоящей работе мы обнаружили, что эта реакция легко осуществляется в обычной колбе в присутствии платинохлористоводородной кислоты за 2—4-часовое кипячение указанной смеси. В этих условиях удалось даже присоединить метилдихлорсилан к бромистому аллилу, что не удается в условиях автоклавного опыта. Однако присоединение CH_3Cl_2SiH к хлористому металлилу в упомянутых условиях проходит настолько бурно, что потребовалось изменить методику опыта и медленно прибавлять реакционную смесь в колбу с указанным катализатором. Выходы γ-хлоралкилметилдихлорсиланов оказываются в этих случаях выше, чем при осуществлении этих реакций по старой методике в автоклаве [10]. Кроме того, мы установили, что $Cl_3SiCH_2CH_2Br$ хорошо дегидробромируется диэтиланилином, в то время как $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ этим реагентом не дегидрохлорируется вовсе.

Полученные результаты позволяют утверждать, что в кремнеорганических соединениях бром значительно подвижнее, чем хлор в реакциях дегидрогалогенирования. Кстати, синтез исходных α- и β-бромалкилтрихлорсиланов мы впервые осуществили бромированием элементарным бромом этил- и изопропилтрихлорсиланов по методике Спайера [11], т. е. при освещении светом с одновременным пропусканием хлора и брома. Этот метод получения галогеналкилтрихлорсиланов значительно удобнее и быстрее, чем хлорирование в ультрафиолете аналогичных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

γ-Хлорпропилметилдихлорсилан $CH_3Cl_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$. В литровую колбу, снабженную термометром и обратным холодильником, помещено 400 *г* смеси, состоящей из 160 *г* хлористого аллила и 240 *г* метилдихлорсилана. Далее к смеси добавляется 1 *мл* 0,1 *N* раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте, и содержимое колбы кипятится до тех пор, пока температура смеси не поднимется до 75—80°, на что обычно требуется 3—4 час. Дальнейшее кипячение не приводит к повышению температуры. Перегонкой на колонке получено 165 *г* метилтрихлорсилана с т. кип. 65—66° и 160 *г* γ-хлорпропилметилдихлорсилана с т. кип. 184—185°; n_D^{20} 1,4600; выход 40%. Литературные данные [10]: т. кип. 184,5° (754 *мм*); n_D^{20} 1,4580; выход 30%.

Проведение этой же реакции, но по методике последующего опыта, позволяет переработать 2 *кг* смеси за 3—4 часа без снижения выхода γ-хлорпропилметилдихлорсилана.

γ-Хлоризобутилметилдихлорсилан $ClCH_2CH(CH_3)CH_2SiCH_3Cl_2$. В полулитровую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, добавляется 15—20 *мл* смеси, составленной из 209 *г* хлористого металлила и 267 *г* метилдихлорсилана. Убедившись, что после добавления 1 *мл* катализатора Спайера реакция при нагревании началась (т. кип. стала ~100°), добавление остальной смеси проводится с такой скоростью, чтобы температура содержимого колбы не опускалась ниже 100°. Перегонкой на колонке выделено 60 *г* метилтрихлорсилана и 162 *г* γ-хлоризобутилметилдихлорсилана с т. кип. 195—196° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4630; выход 70%. Литературные данные [10]: т. кип. 195,5° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4629; выход 58%.

α-Бромэтилтрихлорсилан $Cl_3SiCHBrCH_3$ и β-бромэтилтрихлорсилан $Cl_3SiCH_2CH_2Br$. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и трубкой для подвода хлора, помещено 357 *г* этилтрихлорсилана. Содержимое колбы освещается снизу 200 *W* электролампой и при работающей мешалке через $C_2H_5SiCl_3$ пропускается хлор непрерывной цепочкой пузырьков. Добавление 175 *г* брома проводится с такой скоростью, чтобы содержимое колбы было все время окрашено бромом. Когда весь бром добавлен и жидкость становится бесцветной, содержимое колбы разгоняется на колонке. При этом получено 43 *г* исходного этилтрихлорсилана, 49 *г* α-бромэтилтрихлорсилана с т. кип. 155,2° (747 *мм*); n_D^{20} 1,4802; d_4^{20} 1,6287; найдено *MR* 42,31; вычислено *MR* 41,48 и 73 *г* β-бромэтилтрихлорсилана с т. кип. 171° (747 *мм*); n_D^{20} 1,4901; d_4^{20} 1,6690; найдено *MR* 42,01; вычислено *MR* 41,48. В остатке 162 *г* полибромэтилтрихлорсиланов.

Спектр КРС $Cl_3SiCH_2CH_2Br$

($\Delta\nu$ в *см*$^{-1}$): 170 (4ш), 229 (1ш), 260 (1), 280 (3), 430 (1), 457 (10ш), 548 (1ш), 583 (2ш), 641 (10ш), 691 (0ш), 755 (2), 1021 (1), 1166 (1), 1262 (5), 1382 (0), 1439 (1), 2870 (1), 2900 (3), 2934 (1), 2961 (3).

Бромирование $Cl_3SiCH(CH_3)_2$. 300 *г* изопропилтрихлорсилана [5] бромировались в течение 3,5 час. 135 *г* брома при освещении и пропускании хлора в условиях, описанных в предыдущем опыте. Разгонкой на колонке выделено исходного $Cl_3SiCH(CH_3)_2$ 45 *г* с т. кип. 117—118° и 230 *г* смеси α- и β-бромизопропилтрихлорсилана с т. кип. 165—170° и т. пл. 85—100°. Выход 62% на невозвращенный $Cl_3SiCH(CH_3)_2$. Кроме того, жидких вышекипящих полибромидов (170°) получено 62 *г*.

Дегидробромирование $Cl_3SiCH_2CH_2Br$. Из 200 *мл* колбы медленно перегоняется до 180° смесь, состоящая из 104 *г* β-бромэтилтрихлорсилана и 76 *г* диэтиланилина. Повторной перегонкой конденсата на колонке выделено 27 *г* винилтрихлорсилана с т. кип. 92°; выход 50%.

Дегидробромирование $BrC_3H_6SiCl_3$. Из колбы Вюрца медленно перегнана до 200° смесь, состоящая из 230 *г* α- и β-бромизопропилтрихлорсиланов и 146 *г* диэтиланилина. Перегонкой конденсата на колонке выделено с 50 до 100° всего 10 *г*, а изопропенилтрихлорсилана получено 120 *г*; т. кип. 112° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4455; выход 77%. Литературные данные [2]: т. кип. 113,5° (731 *мм*); n_D^{20} 1,4453.

γ-Хлорметаллилтрихлорсилан $Cl_3SiCH_2C(=CH_2)-CH_2Cl$ и γ,β-дихлоризобутилтрихлорсилан $Cl_3SiCH_2-C(CH_3)(Cl)-CH_2Cl$. Через 141 *г* трихлорметаллилсилана [12] барботируется хлор до достижения теоретического привеса, на что требуется 10 час. Перегонкой на колонке получено две фракции: 1) 50 *г* с т. кип. 180—200° и 2) 68 *г* с т. кип. 210—220°. Далее наблюдается сильное разложение. Повторная ректификация первой фракции дала 40 *г* γ-хлорметаллилтрихлорсилана с т. кип. 187—188°; n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 1,3480. Литературные данные: т. кип. 188—189°; n_D^{20} 1,4846; d_4^{20} 1,3473 [13]. Метилирование полученного γ-хлорметаллилтрихлорсилана металмагнийхлоридом приводит к выходу 65% γ-хлорметаллилтриметилсилана с т. кип. 160,6° (748 *мм*); n_D^{20} 1,4513; d_4^{20} 0,9000. Литературные данные [13]: т. кип. 162—163° (768 *мм*); n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 0,8996.

Повторная перегонка второй фракции позволила выделить 50 *г* γβ-дихлоризобутилтрихлорсилана с т. кип. 211—212°; n_D^{20} 1,5072. Найдено: Si 10,60; 10,30%. $C_4H_7SiCl_5$. Вычислено: Si 10,78%.

Дегидрохлорирование $Cl_3SiCH_2-C(Cl)(CH_3)-CH_2Cl$. Из 200-*мл* колбы перегнана до ~200° смесь, состоящая из 150 *г* γ, β-дихлоризобутилтрихлорсилана и 74,4 *г* хинолина. Повторной перегонкой на колонке конденсата выделено 27 *г* вещества с т. кип. 176—180°; выход 20%. Полученное соединение метилируется CH_3MgCl, полученным из 9 *г* магния, в 300 *мл* эфира. После 4-часового кипячения и обычных обработок перегонкой на колонке выделено 7,5 *г* вещества с т. кип. 157—162°; выход 67%.

Спектр КРС

(Δν *см*$^{-1}$): 148 (1), 185 (1ш), 237 (2ш), 294 (1), 410 (0ш), 488 (1), 596 (10), 615 (5), 699 (3ш), 753 (2ш), 848 (1ш), 1024 (1ш), 1102 (1ш), 1130 (1ш), 1154 (2ш), 1182 (2), 1207 (0ш), 1256 (2ш), 1299 (2ш), 1323 (1), 1380 (1), 1415 (2ш), 1448 (1ш), 1630 (10), 1647 (10), 2892 (10), 2955 (10), 3007 (0), 3077 (2ш).

В области спектра, где расположены частоты валентных колебаний C=C, имеются две линии одинаковой интенсивности: 1630 и 1647 *см*$^{-1}$, следовательно вещество представляет собой смесь двух соединений, содержащихся примерно в равных количествах. Часть линий полученного спектра относится к $(CH_3)_3Si-CH_2-C(CH_2Cl)=CH_2$ [13]. Линии, соответствующие $(CH_3)_3SiCH=C(CH_3)-CH_2Cl$, отсутствуют. Структура второго содержащегося в смеси вещества, вероятно соответствует $(CH_3)_3SiCH_2-C(CH_3)=CHCl$.

Дегидрохлорирование $Cl_3SiC(Cl)(CH_3)-CH_2Cl$. Смесь, состоящая из 120 *г* α,β-дихлоризопропилтрихлорсилана и 1 *г* хлористого алюминия, была перегнана под вакуумом (~150 *мм*). Повторная перегонка конденсата на колонке позволила выделить 211 *г* β-хлорпропенилтрихлорсилана в пределах т. кип. 155—157 ; т. кип. 155,5° (744 *мм*); n_D^{20} 1,4795; d_4^{20} 1,3812; найдено *MR* 43,14; вычислено *MR* 42,80; выход 40%. Найдено: Cl 67,52, 67,57%. $C_3H_4SiCl_4$. Вычислено: Cl 67,54%.

Спектр КРС $Cl_3Si-CH=CCl-CH_3$

(Δν в *см*$^{-1}$): 151 (1), 172 (3), 193 (6), 247 (1ш), 298 (2), 322 (5), 358 (2), 395 (3), 438 (3), 463 (0), 493 (10), 508 (1), 591 (2оч.ш), 700 (2), 811 (0), 981 (2), 1040 (0), 1279 (0), 1388 (2), 1438 (3), 1616 (10), 2876 (1ш), 2931 (5ш), 2970 (1), 3017 (1).

β-Хлорпропенилтриметилсилан $(CH_3)_3SiCH=C(Cl)-CH_3$. К CH_3MgCl, приготовленному из 16 *г* магния в 0,3 *л* эфира, прибавлено 31 *г* $Cl_3SiCH=C(Cl)-CH_3$. Содержимое колбы кипятилось 3 часа, далее было разложено водой. Эфирный слой и эфирные вытяжки из водного слоя сушились $CaCl_2$. После разгонки на колонке получено: 13 *г* $(CH_3)_3SiCH=C(Cl)-CH_3$ с т. кип. 130—132°; выход 60%; n_D^{20} 1,4413; d_4^{20} 0,8875; найдено *MR* 44,30; вычислено *MR* 43,91.

Спектр КРС

(Δν в *см*$^{-1}$): 151 (1), 184 (2ш), 230 (3ош), 304 (1), 341 (0), 397 (1), 443 (3р), 478 (2), 497 (1), 582 (8), 629 (8), 703 (3ш), 848 (ш), 1017 (1), 1225 (1ш), 1323 (0), 1381 (2), 1415 (1), 1444 (3ш), 1622 (8ш), 2843 (0), 2899 (10ш), 2919 (2ш), 2960 (10ш).

Структура, приписываемая этому соединению, хорошо подтверждается его спектром КРС. Действительно, отсутствие частот выше 3000 *см*$^{-1}$, характе-

ризующих группу $=CH_2$, указывает на то, что структуры 4 и 5 отпадают. Наличие частоты 1380 характерно для изокротильного радикала, а структура $(CH_3)_3SiCH{=}C(Cl){-}CH_3$ похожа на структуру триметилизокротилсилана.

1,2-бис(триметилсилил) метилэтилен $(CH_3)_3SiCH{=}C(CH_3)Si(CH_3)_3$. 6 *г* Na в 30 *мл* кипящего толуола быстро вращающейся мешалкой раздроблены до пылевидного состояния. После охлаждения толуол сливается и заменяется 200 *мл* эфира. В колбу добавляется 13,2 *г* $(CH_3)_3SiCl$ и 1 *мл* этилацетата и немного $(CH_3)_3SiCH{=}CClCH_3$; после начала реакции добавлены остальные 18 *г* $(CH_3)_3SiCH{=}C(Cl){-}CH_3$ так, чтобы эфир умеренно кипел. После 10-часового кипячения содержимое колбы отфильтровано от соли, которая промыта свежим эфиром. Перегонкой на колонке выделено 8 *г* 1,2-бис-(триметилсилил)метилэтилена с т. кип. 162°; выход 40%.

Спектр КРС

($\Delta\nu$ в *см*$^{-1}$): 150 (3ш), 183 (3ш), 223 (2ош), 315 (1ош), 373 (1), 426 (0,6), 465 (0,5), 504 (3), 588 (0), 619 (10), 645 (3), 696 (4ш), 848 (1ш), 962 (0), 1253 (2ш), 1291 (1ш), 1314 (1ш), 1368 (1ш), 1411 (2ш), 1444 (1ш), 1564 (4ш), 2845 (0ш), 2897 (10ш), 2957 (10ш).

Полученный спектр полностью (за исключением линий 504 и 645 *см*$^{-1}$) совпадает со спектром $(CH_3)_3SiCH{=}C(CH_3)Si(CH_3)_3$, синтезированным другим путем [2, 3]. Линии 504 и 645 *см*$^{-1}$ свидетельствуют, вероятно, о примеси $[(CH_3)_3Si]_2C{=}CH-CH_3$.

Дегидрохлорирование $CH_3Cl_2SiCH_2CH_2CH_2Cl$. Через пустую стеклянную трубку (диаметром 16 *мм* и длиной 100 *мм*), нагретую до 600°, пропускается в течение 5 час. (одна капля в 2 сек.) 222 *г* γ-хлорпропилметилдихлорсилана. Конденсат перегнан на колонке, при этом получено 16 *мл* с 80 до 113°, 43 *г* аллилметилдихлорсилана с т. кип. 119—120°; выход 48% и 117 *г* исходного $CH_3Cl_2Si(CH_2)_3Cl$.

Спектр КРС

($\Delta\nu$ в *см*$^{-1}$): 150 (2), 167 (1ш), 230 (3ш), 296 (1ш), 413 (4ш), 469 (10), 549 (2ш), 610 (1ш), 706 (3ш), 805 (2ш), 917 (1ш), 988 (0), 1109 (0ш), 1171 (4ш), 1247 (0), 1302 (6р), 1390 (3), 1422 (3), 1635 (10), 2907 (8ш), 2975 (4ш), 3008 (3ш), 3085 (2).

Спектр подтверждает структуру $CH_3Cl_2SiCH_2-CH{=}CH_2$, так как линии 413, 917, 988, 1302, 1390, 1635 и 3085 *см*$^{-1}$ характерны для аллильного радикала, связанного с атомом кремния [14].

Дегидрохлорирование $CH_3Cl_2SiCH_2CH(CH_3)CH_2Cl$. В условиях предыдущего опыта проведен пиролиз 270 *г* γ-хлоризобутилметилхлорсилана за 4 час. Перегонкой на колонке конденсата получено 29 *г* вещества с 70 до 130° и 54 *г* вещества с т. кип. 140—149°; выход 28%. Исходного γ-хлоризобутилметилдихлорсилана возвращено 105 *г*. Метилирование 54 *г* фракции (140—149°) CH_3MgCl, полученным из 20 *г* Mg в 0,5 *л* эфира, проведно было обычным образом. Разгонкой на колонке выделена фракция с т. кип. 108—110°. 23 *г*; выход 56%. Анализ [4, 15] спектра КРС этого соединения указывает лишь на присутствие $(CH_3)_3SiCH_2C(CH_3){=}CH_2$ (~70%) и $(CH_3)_3SiCH{=}C(CH_3){-}CH_3$ (~30%).

ВЫВОДЫ

При дегидрохлорировании хлористым алюминием α, β-дихлоризопропилтрихлорсилана образуется β-хлорпропенилтрихлорсилан. Отмеченная изомеризация является частным случаем общей перегруппировки,

претерпеваемой всеми α, β-дихлоралкилтрихлорсиланами при их дегидрохлорировании хлористым алюминием.

2. Предложен механизм этой новой перегруппировки в органической химии кремния, заключающийся в частичном или полном переходе трихлорсилильной группы после отщепления β-хлоратома от α- к β-атому углерода, что приводит к получению β-хлор α-алкенилтрихлорсиланов.

3. Если α, β-дихлоралкилтрихлорсиланы при дегидрохлорировании хинолином образуют одно непредельное соединение, то β, γ-дихлоралкилтрихлорсиланы при этом образуют смесь двух различных непредельных кремнеорганических соединений.

4. Разработана методика синтеза γ-хлоралкилметилдихлорсиланов без автоклава в мягких условиях и установлено, что пиролизом этих соединений можно синтезировать непредельные соединения с хорошими выходами.

5. Атом брома в алкильной цепи кремнеорганических соединений значительно легче отщепляется при дегидрогалогенировании, чем аналогичный атом хлора.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 551.
2. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Докл. АН СССР **110**, 93 (1956).
3. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и Ю. П. Егоров, Изв АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1091.
4. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1199.
5. В. Ф. Миронов и В. В. Непомнина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1231.
6. В. Ф. Миронов, Сб. «химия и практическое применение кремнеорганических соединений», вып. 1, Центральное бюро технической информации. Л., 1958, стр. 148.
7. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Команич, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1393.
8. В. Ф. Миронов и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 787.
9. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и Н. Г. Максимова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1954.
10. В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Х. М. Миначев и А. Д. Петров, Докл. АН СССР **106**, 76 (1956).
11. G. L. Speier, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 826 (1951).
12. В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 1862.
13. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 243.
14. П. А. Бажулин, Ю. П. Егоров и В. Ф. Миронов, Докл. АН СССР, **92**, 515 (1953).
15. А. Д. Петров, С. И. Садых-Заде, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Ю. П. Егоров, Ж. общ. химии **27**, 2479 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

ВАН ФО-СУН, Б. А. ДОЛГОПЛОСК и Б. Л. ЕРУСАЛИМСКИЙ

РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С СОЛЯМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАГНИЙБРОМЭТИЛА С ГАЛОГЕНИДАМИ ТИТАНА И КОБАЛЬТА

Изучению реакций между магнийорганическими соединениями и солями различных металлов посвящен ряд работ. Кондырев и Фомина [1], которые впервые систематически исследовали эту реакцию, показали, что в результате взаимодействия магнийгалогеналкилов с солями тяжелых металлов (железа, меди, кобальта, хрома, молибдена и др.) получаются эквивалентные количества насыщенного и ненасыщенного углеводородов, отвечающих алкилу магнийорганического соединения. Соли тяжелых металлов восстанавливаются при этом до закисных, а в некоторых случаях — до металла. За последние годы в литературе появился ряд исследований, в частности, Джильмена [2, 3], Караша [4], Циглера [5] и Германа [6], посвященных изучению механизма этих реакций. Указанные авторы предполагают, что взаимодействие магнийгалогеналкилов с солями тяжелых металлов проходит через стадию образования неустойчивых металлоорганических соединений, разложение которых чаще всего рассматривается как свободнорадикальный процесс:

$$RMgX + CoX_2 \rightarrow RCoX + MgX_2 \quad (1)$$

$$RCoX \rightarrow R\cdot + \cdot CoX \quad (2)$$

$$2R\cdot \rightarrow R_{(+H)} + R_{(-H)} \quad (3)$$

Другие исследователи, например Уилдс [7], считают, что разложение металлоорганических соединений приводит к непосредственному образованию углеводородов без участия свободных радикалов, что, однако, не является экспериментально доказанным.

Возможность появления свободных радикалов в рассматриваемой реакции представляется сомнительной. Известно [8], что этильные свободные радикалы преимущественно взаимодействуют с растворителем с отрывом H-атома и с образованием этана. Реакция диспропорционирования отмечается при этом лишь в незначительной степени. В то же время в большинстве цитированных выше работ отмечается, что разложение C_2H_5MgBr под влиянием солей тяжелых металлов связано с образованием эквивалентных или сравнимых количеств этана и этилена.

С целью выяснения вопроса о механизме указанной реакции нами было изучено взаимодействие магнийбромэтила с трех- и четыреххлористым титаном в присутствии окиси азота, стирола и α-метилстирола. Все эти соединения количественно улавливают свободные радикалы, вследствие чего изучение их влияния на выход этана и этилена является прямым путем для установления наличия свободнорадикальных стадий. В случае справедливости предположения о появлении в ходе реак-

Таблица 1

Взаимодействие магнийбромэтила с четыреххлористым титаном при 20°
Продолжительность опытов — 2 часа

Молярнсе соотношение C_2H_5MgBr / $TiCl_4$	Выход в % от теорет.			Акцептор	
	этан	этилен	общий выход	наименование	количество в % к объему реакционнсй смеси
1 : 1,6	52	20	72	Без акцептора	—
1 : 1,6	56	18	74	» »	—
1 : 1,6	56	20	76	Окись азота	—
1 : 1,6	54	21	75	» »	—
1 1,6	57	23	80	α-Метилстирол	50
1 : 1,6	57	18	75	»	50
1 : 1,6	57	21	78	Стирол	55
1 : 1,6	56	23	79	»	60

ции радикалов C_2H_5, присутствие акципторов должно было бы полностью исключить образование этана и этилена. Нами показано, что при проведении взаимодействия магнийбромэтила с четыреххлористым титаном при 20° окись азота, стирол и α-метилстирол не влияют на общий выход этана и этилена и на их соотношение (табл. 1).

Следует указать, что окись азота может реагировать с магнийорганическими соединениями с образованием производных нитрозогидроксиламина [9], что ограничивает возможность ее использования для количественного улавливания свободных радикалов. Вывод об отсутствии радикальных стадий при взаимодействии магнийбромэтила с четыреххлористым титаном становится очевидным при использовании в качестве акцепторов свободных радикалов стирола и α-метилстирола. Эти соединения брались в большом избытке во избежание возможности их полного израсходования за счет полимеризации под влиянием $TiCl_4$ (или комплекса, образующегося при реакции между C_2H_5MgBr и $TiCl_4$). Как нами установлено методом бромид-броматного титрования, в реакционной смеси по окончании опыта оставалось 15—20% неизрасходованного стирола или α-метилстирола.

Таблица 2

Взаимодействие магнийбромэтила с треххлористым титаном при 100°С
Продолжительность опытов — 5 час.

Молярнсе соотношение C_2H_5MgBr / $TiCl_3$	Выход в % от теорет.			Акцептор
	этан	этилен	общий выход	
1 : 2,4	31	11	42	Без акцептора
1 : 2,4	34	13	47	» »
1 : 2,4	32	12	46	Окись азота
1 : 2,4	30	14	44	» »
1 : 2,4	39	15	54*	α-Метилстирол
1 : 2,4	40	15	55*	»

* В двух последних опытах (табл. 2) был использован треххлористый титан с более высокой степенью дисперсности.

При изучении реакции магнийбромэтила с треххлористым титаном были получены аналогичные результаты. В данном случае опыты проводились при 100° (табл. 2).

В присутствии тех же акцепторов свободных радикалов изучена реакция между магнийбромэтилом и хлористым кобальтом. Результаты, по-

Таблица 3

Взаимодействие магнийбромэтила с хлористым кобальтом

Температура опыта в °С	Время опыта в часах	Молярное соотношение $\frac{C_2H_5MgBr}{CoCl_2}$	Выход в % от теорет.			Акцептор	
			этан	этилен	общий выход	наименование	количество в % к объему реакционной смеси
40	5	1 : 4,8	13	11	24	Без акцептора	—
40	5	1 : 4,8	12	12	24	α-Метилстирол	20
40	5	1 : 4,8	15	15	30	Стирол	20
20	5	1 : 4,8	15	12	27	Без акцептора	—
20	5	1 : 4,8	17	15	32	Окись азота	—
20	5	1 : 4,8	15	14	29	Стирол	20
—20	7	1 : 4,8	15	12	27	Без акцептора	—
—20	7	1 : 4,8	18	16	34	α-Метилстирол	90
—20	7	1 : 4,8	18	15	33	Стирол	50

лученные нами при этом в температурном интервале от —20 до 40°, показывают, что ни один из использованных акцепторов не приводит к понижению выхода этана и этилена (табл. 3).

Обращает на себя внимание то, что общий выход этана и этилена, особенно в случае $TiCl_3$ и $CoCl_2$, существенно отличается от теоретического. Это связано с тем, что в системе остается непрореагировавшее магнийорганическое соединение. Как нами показано, суммарный выход углеводородов становится практически количественным (97—99% от теорет.), если по окончании реакции между магнийбромэтилом и хлористым кобальтом разложить реакционную смесь водой.

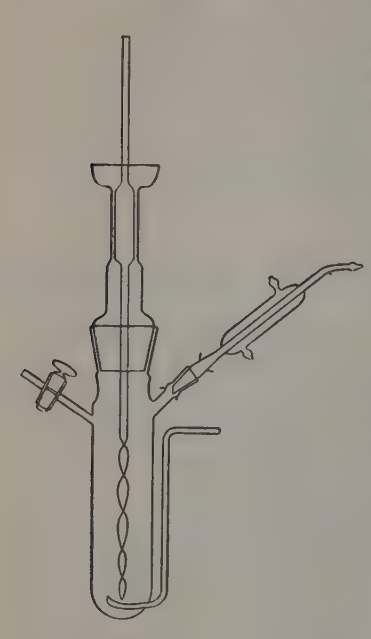
Данные, приведенные в табл. 1—3, позволяют сделать заключение об отсутствии радикальных стадий при реакции между магнийбромэтилом и солями титана и кобальта, по крайней мере в изученных нами температурных пределах. Необходимо отметить, что в присутствии трех- и четыреххлористого титана выход этана существенно превышает выход этилена. Подобное наблюдение было сделано также Джильменом [3], который установил, что при реакции магнийбромэтила с четыреххлористым титаном при 25° (соотношение 4 : 1), в среде этилового эфира, выходы этана и этилена соответственно равны 52 и 9% от теорет. Автор объясняет этот факт реакцией свободных радикалов $C_2H_5^{\cdot}$ с растворителем. Такой вывод представляется нам необоснованным, так как при наличии свободных этильных радикалов стирол и α-метилстирол должны были бы практически полностью подавить процесс образования этана и этилена. Как это следует из наших данных, присутствие этих акцепторов не влияет ни на общий выход этана и этилена, ни на их соотношение. По-видимому, образование этилена в меньшем по сравнению с этаном количестве связано с частичной полимеризацией этилена под влиянием комплекса, образующегося при реакции между солями титана и магнийбромэтилом. Недавно было показано, что комплексы этого типа могут быть применены для полимеризации олефинов [10]. С другой стороны, при реакции между хлористым кобальтом и магнийбромэтилом, которую для инициирования полимеризации использовать не удалось, этан и этилен образуются в эквивалентных количествах.

Количество полиэтилена, которое могло образоваться в условиях проведенных нами опытов по взаимодействию галогенидов титана с магнийбромэтилом, чрезвычайно мало. Это не позволило нам доказать образование полимера экспериментально.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для устранения возможности попадания паров низкокипящего растворителя в газообразные продукты реакции синтез магнийбромэтила проводился в среде изоамилового эфира (т. кип. 171°). Полученный рас-

твор разбавлялся 8-кратным количеством сухого керосина (фракция 150—220°). Эта же фракция использовалась в качестве растворителя во всех других случаях. Концентрация магнийорганического соединения определялась по количеству углеводородов, выделяющемуся при разложении определенного объема его раствора водой. Обезвоживание шестиводного хлористого кобальта проводилось путем длительного нагревания при 150—170° в вакууме (2 *мм*) или в токе сухого хлористого водорода при 250°, в соответствии с методикой, описанной в литературе [11, 12]. Товарный четерехxлористый титан очищался перегонкой через колонку с медной стружкой. Треххлористый титан готовился восстановлением четыреххлористого титана водородом при 800°. Полученный продукт освобождался от следов четырхxлористого титана нагреванием в вакууме (2 *мм*) при 170° в течение 8 час. Окись азота, которая получалась, по Карякину [11], тщательно высушивалась при помощи KOH и P_2O_5.



Фиг. 1. Реактор

Опыты проводились в приборе емкостью 100 *мл*, снабженном мешалкой, холодильником и краном для ввода необходимых растворов (фиг. 1). Перед началом опыта прибор многократно эвакуировался и заполнялся сухим азотом. Хлористый кобальт и треххлористый титан загружались в прибор в противотоке азота. Раствор магнийбромэтила вводился из прибора Шленка под давлением азота. Таким же образом вводились четыреххлористый титан, стирол и α-метилстирол.

В случаях, когда в качестве акцептора применялась окись азота, последняя барботировалась через реакционную смесь на протяжении всего опыта.

Выделяющиеся при реакции газообразные продукты собирались в газовую бюретку. По окончании реакции через реакционную смесь при той же температуре барботировалась сухая двуокись углерода для карбонизации непрореагировавшего магнийбромэтила. Количество CO_2, необходимое для полной карбонизации, устанавливалось холостыми опытами, которые были проведены при 40, 20 и —20°. Затем для полного выделения растворенных в керосине газообразных продуктов реакции температура повышалась до 100° и через реакционную смесь продувался большой объем азота *. Количество азота, необходимое для полного выделения растворенных в реакционой смеси этана и этилена, также устанавливалось холостыми опытами. Содержание этана и этилена в газе определялось при помощи газоанализатора ВТИ. Ниже описываются типовые опыты.

Реакция магнийбромэтила с четыреххлористым титаном. Взято 20 *мл* раствора магнийбромэтила (концентрация 0,41 *М/л*) и 30 *мл* раствора $TiCl_4$ в керосине (концентрация 0,53 *М/л*). Опыт велся 2 часа при 20° и интенсивном перемешивании. После этого через реакционную смесь при той же температуре барботировался сухой CO_2. Температура поднята до 100°, прибор продут азотом. Общий объем газа 1068 *мл* НТД. Содержание углеводородов в газе: этан 9,2% (52% от теорет.), этилен 3,5% (20% от теорет.).

* Такой же метод использовался при определении концентрации магнийбромэтила в растворе.

Реакция магнийбромэтила с четыреххлористым титаном в присутствии стирола. Взято 20 *мл* раствора магнийбромэтила (концентрация 0,61 *М/л*), 26 *мл* стирола и 23,5 *мл* раствора $TiCl_4$ в керосине (концентрация 0,39 *М/л*). Продолжительность опыта 2 час., температура 20°. Обработка, как в предыдущем опыте. Общий объем газа 1113 *мл* НТД. Содержание углеводородов в газе: этан 6,8% (57% от теорет.), этилен 2,5% (21% от теорет.). Содержание неизрасходованного стирола в реакционной смеси (по титрованию бромидброматным методом) 17% от взятого количества.

Реакция магнийбромэтила с хлористым кобальтом. Взято 5,73 *г* безводного хлористого кобальта и 50 *мл* раствора магнийбромэтила (концентрация 0,16 *М/л*). Продолжительность опыта 5 час., температура 20°. Обработка, как в первом опыте. Общий объем газа 1050 *мл* НТД. Содержание углеводородов в газе: этан 2,4% (15% от теорет.); этилен 2,0% (12% от теорет.).

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие магнийбромэтила с трех- и четыреххлористым титаном и с хлористым кобальтом в присутствии различных акцепторов свободных радикалов.

2. Присутствие акцепторов свободных радикалов не влияет ни на выход, ни на соотношение этана и этилена, что указывает на отсутствие свободнорадикальных стадий в данной реакции.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
14.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Кондырев и Д. А. Фомина, Ж. русск. физ.-хим. об-ва **47**, 190 (1915).
2. H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2823 (1924).
3. H. Gilman, R. Jones, L. Woods, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3615 (1954).
4. M. Kharash, J. Amer. Chem. Soc. 52, 2919 (1930); M. Kharash, E. Fields, там же **63**, 2316 (1941).
5. K. Ziegler, W. Hechelhammer, Liebigs Ann. Chem. **567**, 56 (1950).
6. D. Herman, W. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3887, 3882 (1953).
7. A. Wilds, W. McCormac, J. Organ. Chem. **14**, 45 (1949).
8. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль и Л. М. Романов, Ж. общ. химии **24**, 1774 (1954).
9. J. Sand, F. Singer, Liebigs Ann. Chem. **329**, 190 (1903); E. Müller, H. Metzger, Chem. Ber. **89**, 399 (1956).
10. Б. А. Долгоплоск, Л. М. Романов, Б. Л. Ерусалимский и В. Я. Богомольный, Докл. АН СССР **115**, 731 (1957).
11. Ю. В. Карякин и И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, М., Госхимиздат, 1955.
12. M. Kharash, F. Engelmann, W. Urry, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 365 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

А. А. БУГОРКОВА, В. Ф. МИРОНОВ и А. Д. ПЕТРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КРАТНОЙ СВЯЗИ В МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ IV ГРУППЫ МЕТОДОМ РОДАНОВЫХ ЧИСЕЛ

Несколько лет назад мы обнаружили [1, 2], что некоторые кремнеорганические соединения, содержащие непредельные радикалы, не дают теоретических величин бромных чисел (БЧ) при определении последних по методу Кауфмана [3]. Например все кремнеорганические соединения, содержащие аллильный или металлильный радикалы, показывали БЧ значительно выше вычисленных. Для триалкилаллилсиланов ($R_3SiCH_2CH{=}CH_2$) БЧ оказывались, например, точно в два раза более высокими, нежели теоретические, а для ди-, три- и тетрааллилсиланов величины БЧ четких закономерностей не обнаруживали и редко давали повторяющиеся результаты.

Это явление было нами объяснено [1, 2] тем, что образующиеся термически нестойкие соединения, содержащие β, γ-дибромпропильные радикалы, претерпевают так называемый β-распад(β-отщепление)

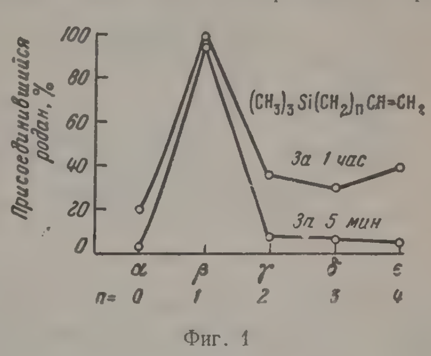
$$R_3SiCH_2CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow R_3SiCH_2CHBrCH_2Br \xrightarrow{t^\circ} R_3SiBr + CH_2{=}CHCH_2Br.$$

Отщепившийся бромистый аллил присоединяет еще два атома брома (раствор Кауфмана берется обычно в избытке), что и ведет к удвоению БЧ. В случае полиаллилзамещенных силанов, после отщепления одного или двух радикалов, наступает термическая стабилизация молекулы, и оставшиеся β, γ-дибромпропильные радикалы более не отщепляются или отщепляются очень медленно. В результате величины БЧ носят неопределенный характер и зависят от внешних условий: температуры опыта, времени и т. п. Кремнеуглеводороды, содержащие винильные и γ-бутенильные радикалы, дают БЧ, соответствующие вычисленным величинам, так как образующиеся $R_3SiCHBrCH_2Br$ или $R_3SiCH_2CH_2CHBrCH_2Br$, в отличие от $R_3SiCH_2CHBrCH_2Br$, являются термически устойчивыми соединениями. Другой группой кремнеорганических соединений, представители которой не дают правильных БЧ, являются соединения, содержащие у атома кремния водород, который реагирует с бромом раствора Кауфмана. Например диаллилсилан или аллилсилан с раствором Кауфмана дают завышенные БЧ, так как бром расходуется частично на замещение водорода в связи Si — H.

Поэтому для характеристики чистоты непредельных кремнеорганических соединений мы решили применить реакцию присоединения родана по кратной связи или метод родановых чисел (РЧ) Кауфмана [4]. Оказалось, что РЧ для любых классов непредельных кремнеуглеводородов очень хорошо совпадают с вычисленными. Таким образом стало ясно, что родан не реагирует со связью Si — H, а образующиеся γ, β-дироданалкилсиланы являются термически стойкими соединениями, т. е. нахождение у β- и γ-углеродного атома (относительно атома

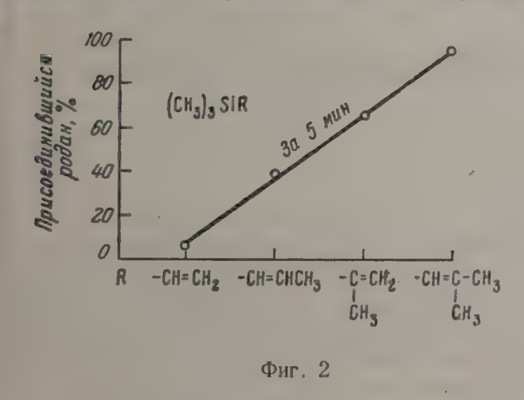
кремния) роданогрупп (—SCN) не вызывает термического β-отщепления роданистого аллила.

Кажущийся недостаток метода РЧ перед БЧ заключается в длительности определения РЧ для некоторых непредельных кремнеуглеводородов. Например $(C_2H_5)_3SiCH{=}CH_2$ и ряд других α-алкенилсиланов присоединяют 100% родана лишь за 24 часа. Однако медленность присоединения родана дала нам возможность легко определять присоединения родана в процентах за различные промежутки времени, т. е. легко следить за скоростью его присоединения к тому или иному непредельному соединению. Таким образом, метод РЧ дал нам в руки простой путь определения относительной реакционной способности кратной связи в разнообразных кремнеорганических соединениях. Например определение [5] РЧ для гомологического ряда $R_3Si(CH_2)_n$-$CH{=}CH_2$ позволило установить интересную закономерность реакционной способности кратной связи в зависимости от ее положения относительно атома кремния (фиг. 1).

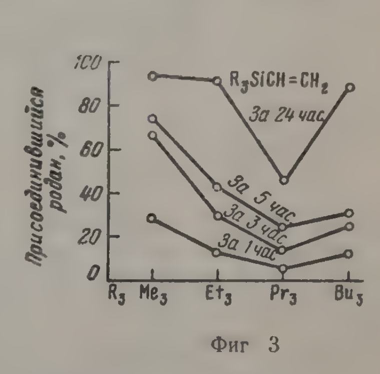


Фиг. 1

Из фиг. 1 ясно видно, что наименьшей реакционной способностью обладают винилсиланы (т. е. соединения с $n=0$), наибольшей — аллилсиланы ($n=1$). Из этого же графика следует, что γ-бутенилсиланы ($n=2$) значительно реакционноспособнее, чем винилсиланы ($n=0$), но менее реакционны, чем аллилсиланы, и т. д. И, наконец, из полученных данных явно проявляется альтернация в реакционной способности



Фиг. 2



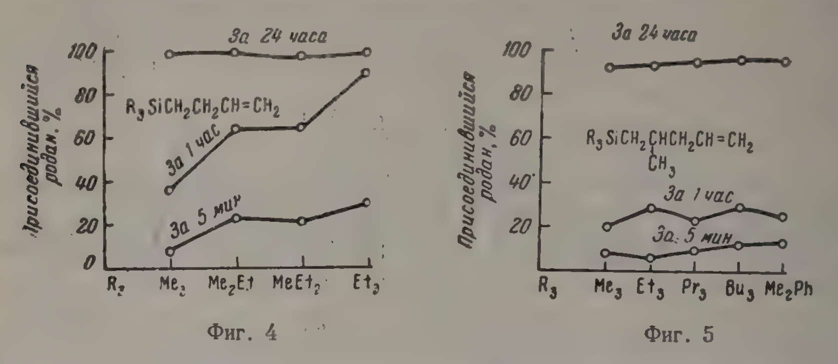
Фиг 3

кратной связи: действительно соединения с $n=0{,}2$ обладают пониженной реакционной способностью, а соединения с $n=1$ обладают повышенной реакционной способностью.

Отмеченная закономерность впоследствии неоднократно подтверждалась для рассмотренного гомологического ряда в других реакциях ионного присоединения, HX, X_2, $(RO)_2PS_2H$ и других реагентов. В то же время в радикальных реакциях присоединения соединения этого гомологического ряда обнаруживают обратную зависимость реакционной способности [6, 7], т. е. соединения из гомологического ряда $R_3Si(CH_2)_nCH{=}CH_2$, обнаруживая большую реакционную способность в ионных реакциях присоединения (например аллилсиланы), одновременно проявляют низкую реакционную способность в радикальных реакциях присоединения и наоборот. Отмеченное обстоятельство

позволяет нам считать, что присоединение родана является ионной реакцией присоединения по кратной связи.

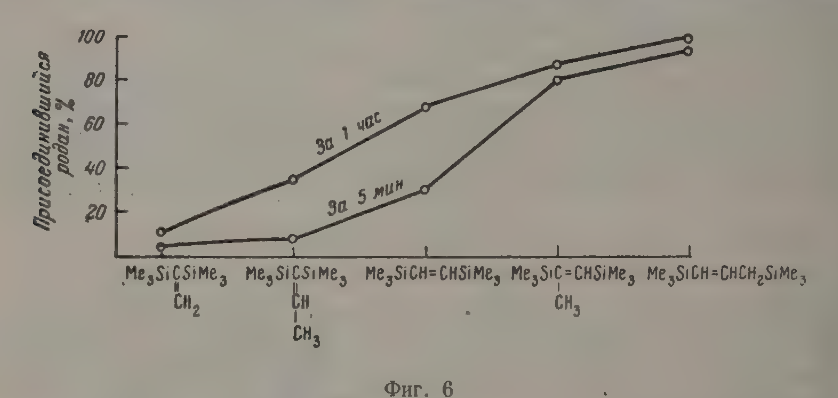
Далее при помощи РЧ мы оценили реакционную способность кратной связи в α-алкенилсиланах в зависимости от количества и положения



Фиг. 4

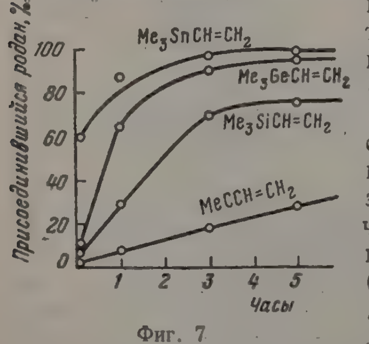
Фиг. 5

метильных радикалов, осуществляющих разветвление у кратной связи (фиг. 2). Для винилтриалкилсиланов ($R_3SiCH=CH_2$) реакционная способность кратной связи находится в следующей зависимости от природы R (фиг. 3). Для серии γ-алкенилсиланов реакционная способ-



Фиг. 6

ность, однако, возрастает при переходе от метильных радикалов к этильным (фиг. 4). И, наконец, для δ-алкенилсиланов уловить различие в реакционной способности кратной связи в зависимости от строения остальных трех радикалов не удается, так как все они почти одинаково присоединяют родан за 5 мин., 1 час и 24 часа (фиг. 5).



Фиг. 7

Интересная зависимость реакционной способности кремнеорганических соединений от строения наблюдается для дисиланэтиленов и пропиленов (фиг. 6). Особенно четкие результаты были нами получены при определении РЧ для соединения $(CH_3)_3MCH=CH_2$, когда M менялось в следующем порядке: C, Si, Ge, Sn (фиг. 7). Для соединений ряда $(CH_3)_3MCH_2CH=CH_2$ подобной зависимости установить не удалось, так как при M=Si, Ge и Sn уже за 5 мин. родан присоединяется на ~100%, т. е. настолько быстро уловить разницу в скорости присоединения не удается.

Таблица

Формула	Степень роданирования в % за время				
	5 мин.	1 час	3 час.	5 час.	сутки
$(CH_3)_3SiCH=CH_2$	4,0	29,5	67,4	73,9	95,5
$(C_2H_5)_3SiCH=CH_2$	3,0	13,8	29,8	42,3	93,5
$(C_3H_7)_3SiCH=CH_2$	—	5,6	14,7	24,1	46,6
$(C_4H_9)_3SiCH=CH_2$	—	12,5	24,6	28,6	89,9
$(CH_3)_2Si(CH=CH_2)_2$	6,1	—	17,2	29,7	—
$Si(CH=CH_2)_4$	1,5	12,7	—	—	—
$(CH_3)_3SiC=CH_2$ | CH_3	64,3	80,7	—	—	98,7
$C_3H_7(CH_3)_2SiCH=CHC_6H_5$	29,5	40	53,4	—	—
CH_3 | $(CH_3)_3SiCH=C-CH_3$	98,3	101,4	—	—	—
$(CH_3)_3SiCH=CH-CH_3$	42,1	99,0	—	—	—
$(C_2H_5)_3SiCH=C-CH_3$ | CH_3	74,9	96,5	—	—	—
CH_3 | $C_3H_5(CH_3)_2SiCH=C-CH_3$	78,0	88,1	88,2	88,6	96,4
$(C_2H_5)_3SiCH=CH-CH_3$	35,8	87,3	—	—	99,0
$(CH_3)_3Si$–(циклогексенил)	5,8	18	34,6	41,5	85,6
$(CH_3)_3SiC-CH_2-CH_3$ ‖ CH_2	41,2	52,5	—	—	91,5
$(CH_3)_3SiC=CHCH_2OH$ | CH_3	59,7	76,2	—	—	—
$(CH_3)_3SiCC_6H_5$ ‖ CH_2	4,1	10,6	19,6	24,3	71
$(CH_3)_2Si(CH=C-CH_3)_2$ | CH_3	57,8	83,2	—	—	99,1
$(C_2H_5)_3SiCCl=CH_2$	0	0	—	—	3,0
$(CH_3)_3C-CH=CH_2$	3,6	8,4	18,6	26,8	57,2
$(C_2H_5)_3SnCH=CH_2$	58,2	80,9	86,7	88,9	96,2
$(CH_3)_3GeCH=CH_2$	20,8	65,9	88,3	94,2	94,2
$(CH_3)_3SnCH=CH_2$	60	83,2	94,3	98,7	—
$(CH_3)_3SiCH_2-CH=CH_2$	93,3	93,9	—	—	—
$(C_2H_5)_3SiCH_2-CH=CH_2$	96,4	96,4	—	—	—
$(C_3H_7)_3SiCH_2-CH=CH_2$	92,2	97,3	—	—	100,2
$(CH_3)_3SnCH_2-CH=CH_2$	78,9	94,2	—	—	—
$(C_2H_5)_3SnCH_2CH=CH_2$	76,4	—	101,2	103,8	104,0
$(CH_3)_3GeCH_2CH=CH_2$	96,0	102,0	—	—	—
$CH_3SiH(CH_2-CH=CH_2)_2$	76,8	93,7	—	—	—
$CH_3Si(CH_2-CH=CH_2)_3$	81,6	95,6	—	—	—
$(C_2H_5)_2Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	83,7	88,5	—	—	90,8
$(CH_3)_2Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	94,8	96,9	—	—	109,1
$CH_3(C_{10}H_7)Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	87,0	91,9	—	—	95,3
$(C_6H_5)_2Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	55,9	90,3	—	—	98,3
$(C_6H_5)(CH_3)Si(CH_2-CH=CH_2)_2$	72,9	91,4	—	—	93,8
$(C_3H_7)HSi(CH_2CH=CH_2)_2$	87,1	113,8	—	—	103,1
$C_3H_7Si(CH_2CH=CH_2)_3$	69,6	83,8	—	—	91,3
$C_6H_5Si(CH_2-CH=CH_2)_3$	64,4	80,7	—	—	91,2
$(CH_3)_2Si(CH_2C=CH_2)_2$ | CH_3	54,2	65,5	—	—	73,6
$(C_2H_5)_3SiCH_2C=CH_2$ | CH_3	97,2	99,3	—	—	—
$(CH_3)_3SiCH_2C=CH_2$ | CH_3	93,3	96,8	—	—	104,8
$(CH_3)_3GeCH_2C=CH_2$ | CH_3	103,4	—	—	—	—
$(CH_3)_3SiCH-CH=CH-CH_3$ | CH_3	100,5	102,4	—	—	—
$(CH_3)_3SiCH_2CH=CCl-CH_3$	0	0	—	1,0	10,4

(Продолжение табл.)

Формула	Степень роданирования в % за время				
	5 мин.	1 час	3 час.	5 час.	сутки
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH{=}CH_2$	6,9	37,7	—	—	99,6
$(C_2H_5)(CH_3)_2SiCH_2CH_2CH{=}CH_2$	22,5	61,8	—	—	102,4
$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2CH_2CH{=}CH_2$	20,1	60,3	—	—	100,6
$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2CH{=}CH_2$	30,4	90,3	—	—	102
$(CH_3)_3SiCH_2CH_2C{=}CH_2$ CH_3	96,3	97,7	—	—	102,6
$(CH_3)_3SiCH_2CH{-}CH_2CH{=}CH_2$ CH_3	8,5	20,3	—	—	93,9
$(C_2H_5)_3SiCH_2CHCH_2CH{=}CH_2$ CH_3	5,2	31,2	—	—	93,0
CH_3 $(C_2H_5)_3SiCH_2C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ CH_3	9,3	16,9	—	—	90,1
$(C_3H_7)_3SiCH_2CH{-}CH_2CH{=}CH_2$ CH_3	10,2	22,0	—	—	95,6
$(C_4H_9)_3SiCH_2CHCH_2CH{=}CH_2$ CH_3	12,7	29,4	—	—	98,6
$(CH_3)_2(C_6H_5)SiCH_2CHCH_2CH{=}CH_2$ CH_3	13,8	24,1	—	—	96,2
$(CH_3)HSi(CH_2CHCH_2CH{=}CH_2)_2$ CH_3	5,2	39,1	—	—	98,4
$(CH_3)_3Si(CH_2)_4CH{=}CH_2$	3,2	40,2	—	—	97,7
Роданирование дисилановых производных					
$(CH_3)_3SiCH{=}CHSi(CH_3)_3$	29,8	67,5	—	—	90,6
$(C_2H_5)_3SiCH{=}CHSi(C_2H_5)_3$	5,6	9,9	—	—	59,6
$(CH_3)_3SiCH{=}CSi(CH_3)_3$ CH_3	90,0	97,4	98,4	99	101,5
$(C_2H_5)_3SiOCH_2CH{=}CSi(C_2H_5)_3$ CH_3	7,8	27,5	—	—	68,2
$(CH_3)_3SiC{\cdot}Si(CH_3)_3$ $\Vert$ $HCCH_3$	34,6	46,6	68,8	75,6	--
$(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CHSi(CH_3)_3$	96	98	100	—	—
$(CH_3)_3SiCSi(CH_3)_3$ $\Vert$ CH_2	4,3	8,8			61,4

Таким образом, нам удалось установить, что метод РЧ полностью приложим и к непредельным соединениям германия и олова. Несколько сужает рамки метода РЧ то, что реакция получения родана и его дальнейшего присоединения проводится в ледяной уксусной кислоте. Уксусная кислота реагирует со связями SiCl, SiBr, $SiOCH_3$ и др. Поэтому мы исследовали только кремний-, германий- и оловоуглеводороды. Таким образом, нами предложен очень простой, требующий всего 0,1 *г* вещества, метод определения относительной реакционной способности кратной связи в ионных реакциях присоединения для разнообразных непредельных металлоорганических соединений. Величины родановых чисел разнообразных соединений, определенных за различные промежутки времени, приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика определения родановых чисел [8, 9]. Раствор (0,1 *N*) свободного родана готовится действием брома (0,6 *мл*) на роданистый свинец (6—7 *г*) в безводной уксусной кислоте (200 *мл*) с последующим

фильтрованием осадка $PbBr_2$ через просушенный двойной складчатый фильтр [4]. В сухую колбу с притертой пробкой помещают навеску испытуемого вещества ~0,1 *г*. Приливают автоматической пипеткой 20 *мл* 0,1 *N* раствора родана в безводной уксусной кислоте, и ставят реакционную колбу в темное место. Через определенный промежуток времени (5 мин., 1 час и т. д.) в колбу добавляют 10 *мл* раствора йодистого калия и титруют выделившийся йод 0,1 *N* раствором гипосульфита. Параллельно ставится контрольный опыт. Доля присоединившегося родана или степень роданирования в процентах от рассчитанного высчитывается по следующей формуле:

$$A = \frac{(a - b) Mb}{200c},$$

где A — доля присоединившегося родана в %; a — количество *мл* 0,1 *N* раствора гипосульфита, пошедшее на титрование контрольного опыта; *в* — количество *мл* 0,1 *N* раствора гипосульфита, пошедшее на титрование опыта с навеской; c — навеска испытуемого вещества.

ВЫВОДЫ

1. Определение родановых чисел непредельных соединений Si, Ge и Sn является более универсальным методом оценки непредельности, чем метод бромных чисел.

2. Определение родановых чисел может служить удобным и быстрым методом определения относительной реакционной способности металлоорганических непредельных соединений в реакциях ионного присоединения по кратной связи.

3. В гомологическом ряду $R_3Si(CH_2)_nCH{=}CH_2$ реакционная способность кратной связи находится в следующей зависимости: $\beta > \gamma > \alpha$, а для соединений $R_3MCH{=}CH_2$ — в зависимости от M-C$<$Si$<$Ge$<$Sn.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Докл. АН СССР **75**, 707 (1950).
2. В. Ф. Миронов, Диссертация, М., 1952.
3. H. P. Kaufman, Archiv Pharmazie 261 (1929).
4. H. P. Kaufman, Ber. Dtsch. Pharmazie Ges. **33**, 139 (1923).
5. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин и А. А. Бугоркова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 50.
6. В. В. Коршак, А. М. Полякова, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и Г. И. Никишин, Ж. общ. химии 27, 2445 (1957).
7. Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 80.
8. А. А. Бугоркова, Диссертация, М., 1952.
9. А. А. Бугоркова, Л. И. Петрова и В. М. Родионов, Ж. общ. химии **23**, 1808 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

*Е. А. ТИМОФЕЕВА, Н. И. ШУЙКИН, Т. П. ДОБРЫНИНА,
Ю. Н. ПЛОТНИКОВ и Г. С. ПЕТРЯЕВА*

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ДОБАВКАМИ НЕКОТОРЫХ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

В предыдущей нашей работе [1] мы показали, что добавка K_2O, введенная в виде KOH, K_2CO_3, KNO_3 и $K_2Cr_2O_7$, к алюмохромовым катализаторам разных способов приготовления существенно изменяет их устойчивость и активность в реакциях дегидрогенизации изопентана, н.гексана и циклогексана. Найдено также, что эта добавка отрицательно сказывается на повышении выходов непредельных углеводородов из н.гексана.

В настоящей работе мы решили исследовать те же самые реакции в присутствии алюмохромового катализатора с добавками Li_2O, Na_2O, Rb_2O, Cs_2O и сравнить полученные результаты с имеющимися уже данными по алюмохромокалиевому катализатору. Кроме того, нам казалось интересным исследовать реакции дегидрогенизации изопентана, гексана и циклогексана в присутствии алюмохромового катализатора с добавками ZnO или PbO. Применяя эти катализаторы, мы надеялись подавить реакцию ароматизации при дегидрировании н.гексана и повысить тем самым отношение образующихся из этого углеводорода олефинов и бензола.

В результате проведенного исследования было показано, что катализаторы с добавками окиси рубидия и цезия близки по своим свойствам к алюмохромокалиевому. Лучшими из исследуемых катализаторов для реакции дегидрогенизации н.гексана являются алюмохромолитиевый и алюмохромосвинцовый.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исследованные катализаторы готовились пропитыванием активной окиси алюминия растворами бихромата аммония и азотнокислых солей лития, рубидия, цезия, цинка или свинца. Методика приготовления таких катализаторов на примере алюмохромокалиевых описана в нашей предыдущей работе [1]. Соотношение компонентов в катализаторах было одинаковым: Al_2O_3 — 90,7 мол.%, Cr_2O_3 — 5,6 мол.% и добавка — 3,7 мол.%. Методика проведения опытов была принята такая же, как в цитированной выше работе. Таким же был и анализ катализатов. В присутствии 30 *мл* катализатора пропускалось 100 *мл* углеводорода при 500° с объемной скоростью 0,5 час$^{-1}$. Полученные результаты представлены в табл. 1. В табл. 2 указаны выходы непредельных и ароматических углеводородов на пропущенный и разложенный исходный продукт и удельная поверхность катализаторов. На фиг. 1 изображена зависимость активности катализаторов в реакциях дегидрирования изопентана, н.гексана и циклогексана, а также дегидроциклизации н.гексана от продолжительности работы их в пределах семичасового опыта.

Таблица 1

Состав жидких катализатов и газов

Добавка к алюмохромовому катализатору	Углеводород	Выход катализата в %	Содержание в катализате в %		n_D^{20}	Количество газа в л(НТД)	Состав газа		
			непредельных* углеводородов	ароматических углеводородов			H_2	C_nH_{2n}	C_nH_{2n+2}
Li_2O	Изопентан	89,4	33,4(0,9)	—	1,3641	10,750	83,6	2,1	14,3
	н.Гексан	86,1	19,3	17,2	1,3955	17,447	90,3	1,6	8,1
	Циклогексан	81,6	Следы	77,6	1,4792	52,290	98,6	0,0	1,4
Na_2O	Изопентан	92,6	37,7(1,7)	—	1,3665	10,110	85,0	0,4	14,6
	н.Гексан	86,6	13,8	26,0	1,4040	21,760	92,4	0,0	7,6
	Циклогексан	81,8	Следы	79,6	1,4810	50,600	95,9	0,0	4,1
K_2O	Изопентан	91,2	39,3(2,5)	—	1,3668	12,840	92,2	0,8	7,0
	н.Гексан	83,1	10,9	46,0	1,4315	37,090	93,2	2,3	4,5
	Циклогексан	81,4	Следы	88,2	1,4890	55,900	99,0	0,4	0,6
Rb_2O	Изопентан	90,6	39,6(1,7)	—	1,3655	10,440	92,6	0,0	7,4
	н.Гексан	82,8	11,6	42,0	1,4210	33,834	96,8	0,0	3,2
	Циклогексан	80,2	Следы	73,6	1,4755	46,563	95,8	0,0	4,2
Cs_2O	Изопентан	92,2	38,2(1,0)	—	1,3655	10,528	91,8	1,0	7,2
	н.Гексан	84,1	13,4	39,0	1,4190	30,900	95,2	0,9	3,9
	Циклогексан	85,0	3,6	48,4	1,4555	30,700	97,8	0,4	1,8
ZnO	Изопентан	83,8	30,9(2,5)	—	1,3652	11,564	70,0	7,0	23,0
	н.Гексан	70,1	16,4	31,2	1,4102	30,803	61,7	15,8	22,5
	Циклогексан	88,0	2,1	56,0	1,4610	36,500	99,2	0,8	0,0
PbO	Изопентан	86,1	31,4(2,0)	—	1,3630	10,080	91,8	1,3	6,9
	н.Гексан	87,8	17,8	15,2	1,3955	19,490	91,6	2,6	5,8
	Циклогексан	91,1	Следы	33,0	1,4450	21,969	92,0	3,0	5,0

* Содержание непредельных углеводородов в катализатах н.гексана и циклогексана дано в расчете на соответствующие моноолефины без учета возможно образовавшихся диенов; в катализате изопентана содержание изопентенов и изопрена (в скобках) приведено раздельно.

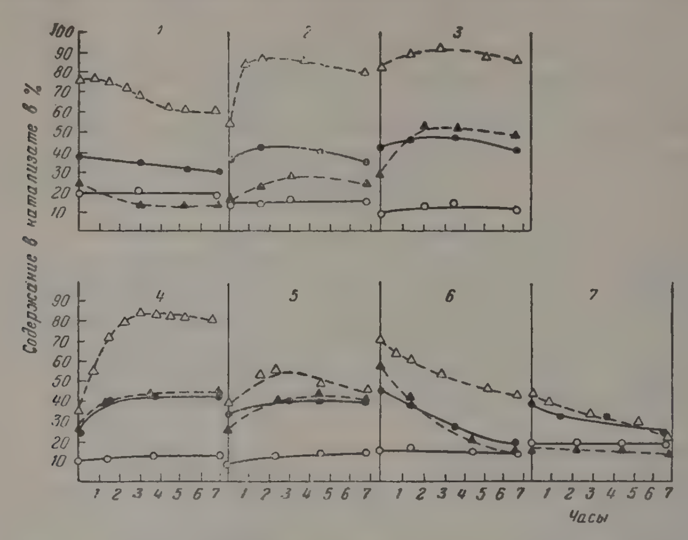
Таблица 2

Выходы продуктов дегидрогенизации и дегидроциклизации на пропущенный и разложенный углеводород в вес. %

Добавка к алюмохромовому катализатору	Удельная поверхность в $м^2/г$	Непредельные углеводороды, считая на моноолефины				Бензол				Отношение выходов непредельных и ароматических углевод. на пропущен. гексан
		из изопентана		из н.гексана		из н.гексана		из циклогексана		
		на пропущенный	на разложенный	на пропущенный	на разложенный	на пропущенный	на разложенный	на пропущенный	на разложенный	
Li_2O	158	30,9	74,5	16,6	35,0	14,8	31,3	63,3	77,5	1,12
Na_2O	134	36,8	83,5	12,0	25,1	22,5	47,0	65,1	78,2	0,53
K_2O	144	38,6	81,4	9,1	14,2	38,2	59,5	77,8	80,7	0,24
Rb_2O	147	37,7	80,0	9,6	15,6	34,8	56,5	59,0	75,0	0,28
Cs_2O	154	36,3	82,4	11,3	18,8	32,8	54,7	41,1	73,1	0,35
ZnO	149	28,0	63,4	11,5	18,2	21,9	34,6	49,7	80,6	0,53
PbO	133	29,1	67,7	15,6	40,4	13,3	32,4	30,0	78,0	1,17

Из представленных данных видно, что добавки окисей натрия, калия, рубидия и цезия к алюмохромовому катализатору приводят к получению катализаторов с практически одинаковой активностью в реакции дегидрогенизации изопентана; в их присутствии из изопентана полу-

чается 36—39% непредельных углеводородов, считая на пропущенный исходный продукт. При дегидрировании н.гексана на алюмохромовых катализаторах с указанными выше добавками получается 9—12% непредельных углеводородов, считая на пропущенный гексан. Однако в присутствии алюмохромонатриевого катализатора из н.гексана образуется значительно меньше ароматических углеводородов (23% на про-



Фиг. 1. Содержание непредельных (●—●— из изопентана и о-о из н. гексана) и ароматических (▲---▲— из н. гексана и Δ-Δ- из циклогексана) углеводородов в зависимости от продолжительности работы алюмохромовых катализаторов с добавками окисей металлов

1 — Li_2O; *2* — Na_2O; *3* — K_2O; *4* — Rb_2O; *5* — Cs_2O; *6* — ZnO; *7* — PbO

пущенный), чем в присутствии алюмохромовых с добавками окисей калия, рубидия и цезия (35—38%). В реакции дегидрогенизации циклогексана все исследованные катализаторы обладали различной активностью вне связи с их активностью в других реакциях.

Алюмохромолитиевый, алюмохромосвинцовый и алюмохромоцинковый катализаторы обладают более низкой активностью в реакциях дегидрогенизации изопентана и дегидроциклизации н.гексана, чем алюмохромовые катализаторы с добавками окисей калия, рубидия и цезия. Однако выходы непредельных из н.гексана в присутствии катализаторов с добавками окисей лития или свинца выше (16—17%), чем в присутствии других исследуемых катализаторов (9—12%). На алюмохромовом катализаторе без добавок окисей металлов, как показано в нашей предыдущей работе [1], этот выход еще больше, а именно 20% на пропущенный гексан. Удельная поверхность катализаторов колебалась в пределах 134—158 $м^2/г$ и, по-видимому, не являлась определяющим фактором активности в исследуемых реакциях.

Из полученного экспериментального материала можно сделать заключение, что катализаторы, обладающие высокой ароматизирующей способностью, активны и в реакции дегидрогенизации изопентана. Однако не все катализаторы, активные в реакции дегидрогенизации изопентана, обладают высокой ароматизирующей способностью. Таким образом, изменение исследованных добавок к алюмохромовому катализатору влияет на глубину протекания реакции дегидрогенизации изопентана, но меньше, чем на глубину реакций дегидроциклизации н.гексана и дегидрогенизации циклогексана. По-видимому, для ароматизации н.гексана нужны какие-то дополнительные изменения приро-

ы катализатора, которые необязательны для дегидрогенизации изо-ентана.

Как видно из последнего столбца табл. 2, путем введения различ-ых добавок к алюмохромовому катализатору можно существенно зменять соотношения выходов непредельных и ароматических углево-ородов из н.гексана от 0,24 до 1,17. Самые высокие отношения были олучены на катализаторах с добавками окисей лития и свинца, 12 и 1,17 соответственно. Бо́льшее значение этих отношений для ука-анных катализаторов связано с сравнительно невысокой активностью х в реакции ароматизации. Кривые *1,6* и *7* на фиг. 1, полученные при роведении реакций на катализаторах с добавками окисей лития, цинка свинца, обладающих меньшей ароматизирующей способностью, отлич-ы от других кривых. Активность этих катализаторов при дегидрогени-ации циклогексана, изопентана и дегидроциклизации н.гексана с те-ением времени заметно падает, тогда как активность других атализаторов или повышается, или проходит через максимум. Заслу-ивает быть отмеченным тот факт, что кривая дегидрогенизации .гексана во всех случаях почти параллельна оси абсцисс и изменение корости этой реакции не находится в связи с изменением скорости оматизации н.гексана. Такое же заключение было нами сделано при зучении реакции дегидрогенизации изопентана, н.гексана и циклогек-ана в присутствии алюмохромокалиевых катализаторов различных пособов приготовления [1].

ВЫВОДЫ

1. Изучены реакции дегидрогенизации изопентана, н.гексана и иклогексана в присутствии алюмохромового катализатора с добавка-и окисей лития, натрия, калия, рубидия, цезия, цинка или свинца при 00° и объемной скорости 0,5 час$^{-1}$.

2. Катализаторы с добавками окисей натрия, калия, рубидия и це-ия практически обладают одинаковой активностью в реакциях дегидро-енизации изопентана и н.гексана: выходы непредельных из изопента-а 36—39% на пропущенный углеводород, а выходы непредельных из гексана 9—12%.

3. Максимальной дегидроциклизующей активностью обладают ка-ализаторы с добавками окисей калия, рубидия и цезия, при этом вы-д бензола составляет 35—38% на пропущенный гексан.

4. Из всех исследованных катализаторов алюмохромолитиевый и юмохромосвинцовый являются лучшими, с точки зрения получения олее высоких выходов непредельных (16—17% на пропущенный) и еньших выходов бензола (13—15%).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Г. С. Петряева и Ю. Н. Плотников, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960, 292.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

Н. И. ШУЙКИН, М. И. ЧЕРКАШИН и Г. К. ГАЙВОРОНСКАЯ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОАМИЛЦИКЛОПЕНТАНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

При изучении каталитических превращений алкилциклопентанов (метилциклопентана, этилциклопентана) было установлено, что последние в условиях повышенных температур (450—510°) и давлений водорода (20—50 *атм*) на Pt—Al_2O_3 [1], Ni—Al_2O_3 [2, 3], Pb—, Rh—, Ru—Al_2O_3 [4—6] изомеризуются с расширением цикла в соответствующие шестичленные цикланы с последующим дегидрированием их в ароматические углеводороды; при этом повышение температуры благоприятствует образованию ароматических углеводородов. В этих же условиях часть исходных алкилциклопентанов подвергается гидрогенолизу с образованием алканов. Обычно изомеризация пятичленных цикланов протекает легко на бифункциональных катализаторах [7]. Применение для каталитических превращений пятичленных цикланов дегидрирующих катализаторов [8] дает низкие выходы ароматических углеводородов.

В ранее опубликованной нами работе [9] было найдно, что дициклопентил при 450° и давлении 20 *атм* в контакте с Pt—Al_2O_3 и Pt—ZrO_2 подвергается изомеризации в конденсированную систему декалина с последующим дегидрированием его в тетралин и нафталин; гидрогенолиза С—С-связей пентаметиленового цикла в этих условиях почти не наблюдается. В связи с изложенными результатами значительный интерес представляло бы исследование превращений пятичленных цикланов, содержащих в своей молекуле более длинные боковые цепи, чем этильная, так как полученные результаты позволили бы сделать некоторые выводы о механизме каталитических превращений более высокомолекулярных углеводородов, являющихся составной частью бензино-лигроиновой фракции, применяемой для каталитического реформинга.

Проведенное нами исследование показало, что в противоположность дициклопентилу изоамилциклопентан при 450° и давлении водорода 20 *атм* в присутствии Pt—Al_2O_3 легко подвергается гидрогенолизу по всем связям пятичленного цикла. Одновременно с реакцией гидрогенолиза происходит также образование ароматических углеводородов. Заслуживает быть особо отмеченным, что платина, отложенная на окиси циркония, в этих условиях почти не проводит гидрогенолиза пентаметиленового цикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходного изоамилциклопентана проводился по следующей схеме:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CH_2-COOH \end{matrix} \xrightarrow{Ba(OH)_2} \text{циклопентанон} \xrightarrow{i\text{-}C_5H_{11}MgBr} \text{1-}i\text{-}C_5H_{11}\text{-циклопентанол-1 (OH)} \xrightarrow{Al_2O_3}$$

$$\text{C}_5\text{H}_7\text{—}i\text{-C}_5\text{H}_{11} \xrightarrow[\text{Ni—Al}]{\text{H}_2} \text{C}_5\text{H}_9\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3)_2$$

Полученный изоамилциклопентан подвергался перегонке на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок; он обладал следующими свойствами: т. кип. 171,2° (744 *мм*); n_D^{20} 1,4337 и d_4^{20} 0,7875; найдено *MR* 46,34; для $C_{10}H_{20}$ вычислено *MR* 46,38.

1-Изоамилциклопентен-1 имел т. кип. 168—168,5° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4507 и d_4^{20} 0,8151; найдено *MR* 45,61; для $C_{10}H_{18}$ вычислено *MR* 45,71.

Спектр комбинационного рассеяния света изоамилциклопентана:

$\Delta\nu$: 252(2ш), 294(2ш), 406(2), 509(0), 799(1), 823(2), 863(1), 894(8ш), 955(5), 977(1), 1018(1), 1038(2), 1057(1), 1080(3), 1103(5ш), 1138(4ш), 1170(4), 1192(4), 1224(1), 1280(1), 1297(5), 1312(1), 1336(7ш), 1383(1ш), 1433(8), 1445(10), 1459(8), 2845(8), 2860(10), 2905(2), 2956(10), 3040(9р), 3065(1), 3076(1).

Изучение превращений изоамилциклопентана проводилось в присутствии платинированных окиси алюминия и окиси циркония, содержащих 0,5% Pt, при 450° и давлении 20 *атм* водорода с объемной скоростью 0,5 час$^{-1}$, при молярном отношении водорода к углеводороду 4 : 1. Полученные катализаты подвергались разгонке на колонке, а состав их определялся химическими методами и снятием спектров комбинационного рассеяния света.

Превращения изоамилциклопентана в присутствии платинированного глинозема. Из 78,5 *г* пропущенного изоамилциклопентана было получено 65,6 *г* катализата (83,6%) с n_D^{20} 1,4513 и d_4^{20} 0,7787. Отходящие газы состояли на 83,7% из водорода и 16,3% из предельных углеводородов (9,4% CH_4, 2,8% C_2H_6, 3,6% C_3H_8, 0,5% C_4H_{10}). Хроматографической адсорбцией на силикагеле из катализата было выделено 31,8 *г* ароматических углеводородов и 32,6 *г* смеси цикланов и алканов. В табл. 1 приведены результаты аналитической разгонки на колонке циклано-алкановой части катализата.

Таблица 1

Фракционный состав циклано-алкановой части катализата изоамилциклопентана

Фракции	Температура кипения в °С, при 749 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход фракции в вес. %: на циклано-алкановую часть	на катализат
I	<28,4	1,3500 при 0°	—	7,4	3,6
II	28,4—31	1,3532	—	0,9	0,5
III	31 —33,6	1,3545	0,6224	3,1	1,5
IV	33,6—59	1,3642	—	3,1	1,5
V	59 —61,2	1,3708	0,6542	3,3	1,7
VI	61,2—70	1,3823	0,6778	1,5	0,8
VII	70 —72,8	1,4080	0,7465	4,6	2,8
VIII	72,8—87,6	1,3945	—	4,6	2,8
IX	87,6—89	1,3913	0,6967	2,8	1,4
X	89 —156	1,4045	0,7225	10,7	5,3
XI	156,0	1,4123	0,7364	9,5	4,7
XII	156,0—159	1,4130	—	5,9	2,9
XIII	159 —161,5	1,4133	0,7389	6,1	3,1
XIV	161,5—166	1,4161	0,7437	9,8	4,9
XV	166 —168	1,4263	0,7648	5,8	2,9
XVI	168 —170	1,4322	0,7867	16,0	8,0

Фракция 1, собранная в ловушке, охлажденной сухим льдом, была проанализирована на хроматермографе; она содержала смесь бутанов и изопентан. Фракция III содержала смесь н.пентана и 2-метилбутана. Фракция V в основ-

ной массе представляла собой 2-метилпентан. Фракция VII с т. кип. 70—72,8° (749 *мм*); n_D^{20} 1,4080 и d_4^{20} 0,7405 содержала преимущественно метилциклопентан. Фракция IX, кипевшая при 87,6—89° (749 *мм*) и имевшая n_D^{20} 1,3913 и d_4^{20} 0,6967, состояла, по-видимому, главным образом из 2,3-диметилпентана. Фракция XI с т. кип. 156° (749 *мм*), n_D^{20} 1,4123 и d_4^{20} 0,7364 представляла собой 2,5-диметилоктан. По литературным данным [10], 2,5-диметилоктан кипит при 158° (760 *мм*) и имеет n_D^{20} 1,414; d_4^{20} 0,736. Фракция XIII с т. кип. 159—161,5° (749 *мм*); n_D^{20} 1,4133 и d_4^{20} 0,7389 содержала достаточно чистый 2-метил-5-этилгептан. По литературным данным, 2-метил-5-этилгептан кипит при 159,7° (760 *мм*) и имеет n_D^{20} 1,4134 и d_4^{20} 0,736 [10]. Спектр комбинационного рассеяния света фракций XIV и XV показал, что они представляют собой смесь алканов состава C_{10} (главным образом 2-метилнонан) с непревращенным изоамилциклопентаном. Фракция XVI содержала неизмененный изоамилциклопентан.

Ароматические углеводороды были также разогнаны на колонке на узкие фракции. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Фракционный состав ароматической части катализата изоамилциклопентана

Фракции	Температура кипения в °C при 749 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход фракции в вес. %	
				на ароматическую часть	на катализат
I	81 —110,8	1,4983	0,8725	5,6	2,7
II	110,8—147	1,4947	0,8694	8,5	4,1
III	147 —163	1,4936	0,8656	8,8	4,3
IV	163 —171,6	1,4912	0,8638	11,3	5,5
V	171,6—173	1,4902	0,8634	6,9	3,4
VI	173 —181	1,4917	0,8658	8,5	4,1
VII	181 —185	1,4960	0,8720	19,1	9,3
VIII	185 —187	1,5081	0,8983	15,7	7,6
Остаток	—	—	—	13,8	6,8

Фракция I содержала бензол и толуол. Фракция II представляла собой главным образом толуол (~75%) с примесью ксилолов. Снятием спектра комбинационного рассеяния света соединенной фракции III и IV было установлено, что в ней содержатся изобутилбензол, *p*-метилэтилбензол, изопропилбензол и н.пропилбензол. Раман-спектр соединенной фракции V и VI показал, что она состоит из 1-метил-4-н.пропилбензола, 1-метил-4-изопропилбензола и изобутилбензола. Фракции VII и VIII представляли собой смесь диметилэтилбензолов, главным составляющим которых является 1,3-диметил-5-этилбензол.

Разгонкой остатка (4,4 *г*) из колбы Фаворского были выделены следующие фракции:

Фракция I. т. кип. 195—200° (750 *мм*); n_D^{20} 1,5280 (2,8 *г*). Найдено: С 89,57; 89,78; Н 9,52; 9,55%. $C_{10}H_{14}$. Вычислено: С 89,56; Н 9,44%.

Фракция II: т. кип. 200—202° (750 *мм*); n_D^{20} 1,5320 (1,2 *г*). Найдено С 90,85; 91,0; Н 9,17; 9,18%. $C_{10}H_{12}$. Вычислено: С 90,85; Н 9,15%.

Фракция I содержала, по-видимому, смесь диметилэтил- и тетраметилбензолов [11]. Не исключено, что основную массу фракции II составлял 5-метилиндан [12].

Из приведенных данных видно, что при катализе изоамилциклопентана идет гидрогенолиз по всем связям пентаметиленового цикла с образованием 2,5-диметилоктана, 2-метил-5-этилгептана и 2-метилнонана. Образовавшиеся в результате гидрогенолиза изоалканы претерпевают в дальнейшем гидрокре-

кинг преимущественно в центре молекулы, давая бутаны, н.пентан, изопентан и гексаны:

$$\text{C}_5\text{H}_9\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3)_2 \xrightarrow[\text{Pt—Al}_2\text{O}_3]{\text{H}_2}$$

$$\to \text{CH}_3\text{—CH(CH}_3)\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3)\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$$

$$\to \text{CH}_3\text{—CH(CH}_3)\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_2\text{—CH}_3)\text{—CH}_2\text{—CH}_3$$

$$\to \text{CH}_3\text{—CH(CH}_3)\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2}$$

$$\to \text{CH}_3\text{—CH(CH}_3)\text{—CH}_2\text{—CH}_3 + \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$$

$$\to \text{CH}_3\text{—CH(CH}_3)\text{—CH}_3 + \text{CH}_3\text{—CH(CH}_3)\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$$

Известно, что место разрыва С—С-связей в алканах определяется в значительной степени природой катализатора и условиями проведения реакции. Так, например, как было показано нами [13], в присутствии скелетного Ni—Al катализатора при 200° реакция гидрокрекинга н.алканов протекает только в направлении отщепления метильных групп на концах цепи. Аналогичные результаты для разветвленных алканов наблюдались ранее Ипатьевым и Гензелем [14] в присутствии никеля на кизельгуре. В отличие от указанных катализаторов Pt и Ni, отложенные на кислых носителях (Al_2O_3 [15], Al_2O_3—SiO_2 [16]), проводят гидрокрекинг алканов преимущественно ближе к середине углеродной цепочки. Одновременно с реакцией гидрогенолиза изоамилциклопентан над Pt—Al_2O_3 при 450° и давлении 20 *атм* претерпевает превращения в ароматические углеводороды: бензол, толуол (~5%), *p*-метилэтилбензол, н.пропилбензол, изопропилбензол (~9%), 1-метил-4-изопропилбензол, изобутилбензол, 1-метил-4-н.пропилбензол (7,5%) и диметилэтилбензолы (~20%).

Образование при катализе изоамилциклопентана ароматических углеводородов можно представить как путем изомеризации пентаметиленового цикла в гексаметиленовый с последующим дегидрированием в изобутилбензол

$$\text{C}_5\text{H}_9\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3)_2 \longrightarrow \left[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3)_2\right] \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3)_2,$$

так и непосредственным замыканием шестичленного цикла за счет углеродных атомов боковой цепи в 5-метилгидриндан с последующим его

дегидрированием и одновременным гидрогенолизом пентаметиленового цикла по схеме:

Подтверждение вероятности второй схемы вытекает прежде всего из рассмотрения природы выделенных ароматических углеводородов. Ароматическая часть катализата содержала главным образом диметилэтилбензолы ($\sim 20\%$), а также 1-метил-4-н. пропилбензол и 1-метил-4-изопропилбензол. Образование последних в таком сравнительно большом количестве трудно себе представить протеканием реакции через стадию образования изобутилбензола, так как из литературных [17], а также полученных нами данных [18] видно, что ароматические углеводороды с длинной боковой цепью в присутствии кислых катализаторов претерпевают главным образом гидрогенолиз боковых цепей. Предложенная схема образования ароматических углеводородов подтверждается также природой высококипящей части катализата, выделенной из остатка при фракционировании.

Катализ изоамилциклопентана и 1-изоамилциклопентена-1 в присутствии платинированной окиси циркония при 450° и 20 *атм* давления водорода. Для исследования каталитических превращений изоамилциклопентана на платинированной окиси циркония, содержащей 0,5% Pt, было взято 78,5 *г* углеводорода. В результате реакции было получено 71,4 *г* катализата с n_D^{20} 1,4395 и d_4^{20} 0,7953. После отделения ароматических углеводородов (1,7 *г*), которые кипели в интервале 120—162° и имели n_D^{20} 1,4932 и d_4^{20} 0,8674, нафтено-парафиновая часть (68,2 *г*) разгонялась на эффективной колонке. Было выделено 2,6 *г* фракции, кипящей в интервале 148—169° (745 *мм*), с n_D^{20} 1,4287 и d_4^{20} 0,7779, а также 64,1 *г* (89,8% на катализат) неизменного изоамилциклопентана, который кипел при 169—170,2° (745 *мм*) и имел n_D^{20} 1,4335 и d_4^{20} 0,7879. Следовательно, в присутствии платинированной окиси циркония пентаметиленовый цикл изоамилциклопентана почти не подвергается гидрогенолизу.

Ранее нами было показано [18], что $Pt-ZrO_2$, в отличие от $Pt-Al_2O_3$ является мягким дегидрирующим катализатором гексаметиленового цикла. Пользуясь полученными данными исследования превращений изоамилцикло-

пентана в присутствии Pt—ZrO_2, представлялось интересным изучить также поведение 1-изоамилциклопентена-1 в тех же условиях. В опыт было взято 59,2 *г* углеводорода и получено 57,2 *г* катализата с n_D^{20} 1,4348, который после отделения ароматических углеводородов (~ 1,5 об. %) был перегнан на колонке; он состоял нацело из изоамилциклопентана: т. кип. 169,5—170,4° (748 *мм*); n_D^{20} 1,4337; d_4^{20} 0,7875.

Таким образом, полученные результаты дают основание предполагать, что носитель оказывает существенное, а в данном случае и решающее влияние на свойства катализатора: Pt—ZrO_2 оказалась почти совершенно не активной в отношении как гидрогенолиза, так и изомеризации пентаметиленового цикла, полностью сохранив гидрирующую способность для этиленовой связи.

ВЫВОДЫ

1. Изучены каталитические превращения изоамилциклопентана в контакте с Pt—Al_2O_3 и Pt—ZrO_2 при 450° и давлении 20 *атм* водорода.

2. Изоамилциклопентан в присутствии платинированного глинозема претерпевает превращения с образованием не только продуктов гидрогенолиза пентаметиленового цикла (2,5-диметилоктана, 2-метил-5-этилгептана, 2-метилнонана), но и значительного количества ароматических углеводородов. Последние в данном случае образуются не только путем предварительной изомеризации пятичленного цикла в шестичленный и его дегидрированием, но и непосредственным замыканием шестичленного цикла за счет углеродных атомов боковой цепи в систему гидриндана с последующим дегидрированием его шестичленного цикла и одновременным гидрогенолизом пятичленного кольца.

3. Pt—ZrO_2 в изученных условиях практически почти не проводит гидрогенолиза пентаметиленового цикла, а является гидрирующим катализатором двойной связи кольца.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1953**, 269.
2. С. С. Новиков, С. И. Хромов и В. В. Севостьянова, Докл. АН СССР **97**, 463 (1954).
3. С. И. Хромов, С. С. Новиков, Н. А. Раджабли и Н. Д. Зелинский, Докл. АН СССР **85**, 1053 (1952).
4. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР **99**, 777 (1954).
5. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР **95**, 1211 (1954).
6. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова, Т. П. Юдкина и А. Е. Агрономов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 501.
7. H. Heinemann, G. A. Mills, J. B. Hattman, F. W. Kirsch, Industr. and Engng. Chem. **45**, 130 (1953).
8. G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, A. G. Oblad, Industr. and Engng. Chem. **45**, 134 (1953).
9. Н. И. Шуйкин, М. И. Черкашин и Г. К. Гайворонская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1958**, 624.
10. F. D. Rossini и др., Selected values of Physical and Thermodinamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds **37**, 55 (1953).
11. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М., 1953.
12. P. A. Plattner, H. Roniger, Helv. chim. acta **25**, 1077 (1942).
13. Н. И. Шуйкин и М. И. Черкашин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., **1957**, 878.
14. V. Haensel, V. Ipatieff, Industr. and Engng. Chem. **39**, 953 (1947).
15. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1953, 276; Докл. АН СССР **89**, 1029 (1953).
16. F. G. Ciapetta, J. B. Hunter, Industr. and Engng. Chem. **45**, 159 (1953).
17. B. S. Greensfelder, H. H. Voge, G. M. Good, Industr. and Engng. Chem. **37**, 1168 (1945).
18. Н. И. Шуйкин и М. И. Черкашин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 383.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

Н. И. ШУЙКИН и Е. Д. ТУЛУПОВА

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ТУЙМАЗИНСКОГО БЕНЗИНА МЕТОДОМ ДВУХСТУПЕНЧАТОЙ АРОМАТИЗАЦИИ

Известно, что ароматические углеводороды имеют исключительно большое значение для народного хозяйства. Так они являются ценным сырьевым материалом для ряда отраслей химической промышленности. В связи с этим вопрос о техническом получении ароматических углеводородов, в частности, толуола и ксилолов, из нефтей Волжско-Уральской группы, является весьма актуальным. Сущность методов ароматизации углеводородов заключается в проведении реакции дегидрогенизации шестичленных цикланов [1—4], дегидроциклизации алканов [5—8] и реакции дегидроизомеризации гомологов циклопентана [9—15]. Результаты цитированных исследований и были положены в основу современных способов каталитического реформирования и ароматизации нефтяных погонов.

Целью настоящей работы являлось выяснение возможности получения толуола и ксилолов из низкооктанового туймазинского бензина методом двухступенчатой ароматизации гептаново-метилциклогексановой (т. кип. 91—103°) и октаново-диметилциклогексановой (т. кип. 117—127°) фракций туймазинского бензина. Этот метод позволяет весьма существенно увеличить количество ароматических углеводородов в бензинах не только за счет дегидрогенизации содержащихся в них шестичленных цикланов, но и за счет пятичленных цикланов путем предварительной изомеризации их в шестичленные в присутствии безводного хлористого алюминия и последующей каталитической дегидрогенизации вновь образовавшихся шестичленных цикланов по схеме (см. стр. 491).

Ввиду того, что для получения толуола данным методом отбирается фракция, выкипающая в пределах 91—103° и составляющая 10% от цельного бензина, представляло интерес исследовать также моторные свойства остатка (головная и хвостовая части) бензина, после выделения фракции с т. кип. 91—103°. При этом оказалось, что октановая характеристика соединенного остатка (головной и хвостовой части) практически не снизилась; при определении ее без ТЭС она даже повысилась на 2,5 пункта, по-видимому, за счет изъятия одного из детонирующих центров — н.гептана.

Для решения поставленной задачи мы и воспользовались реакцией каталитической дегидрогенизации шестичленных цикланов с предварительной изомеризацией пятичленных цикланов в шестичленные в присутствии хлористого алюминия. При обработке последним бензиновой фракции, одновременно с изомеризацией входящих в нее пятичленных цикланов в шестичленные, происходило и практически полное ее обессеривание. Для дегидрогенизации применялись платинированный уголь, содержащий 10% мелкодисперсной платины, и никель-медь-глиноземный катализатор состава 67,5% Ni + 2,5% Cu + 30% Al_2O_3. Опыты показали, что в результате ароматизации фракции с т. кип. 91—103° туймазин-

C_2H_5

80°
$AlCl_3$
H CH_3

CH_3
CH_3
(все изомеры)

H CH_3 300° 10%-ный Pt-уголь или $Ni-Cu-Al_2O_3$ CH_3

CH_3
CH_3
CH_3

80°
$AlCl_3$
CH_3
H CH_3
(все изомеры)

C_2H_5
CH_3

CH_3
H CH_3 300° 10%-ный Pt-уголь или $Ni-Cu-Al_2O_3$ CH_3 CH_3

ского бензина как на платинированном угле, так и на никель-медь-глиноземном катализаторе содержание толуола в ней можно увеличить с 5 до 25,5%, в зависимости от глубины дегидрогенизации. Кроме того, за счет изомеризации пятичленных цикланов в шестичленные содержание толуола во фракции можно повысить еще на 4,5%, т. е. до 30 об. %.

В результате двухступенчатой ароматизации октаново-диметилциклогексановой фракции (т. кип. 117—127°) туймазинского бензина содержание в ней ароматических углеводородов за счет главным образом диметилциклогексанов, можно повысить с 8 до 33 об.%. При этом за счет изомеризации пятичленных цикланов в шестичленные содержание ксилолов повышается на 17%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение исследуемых фракций из туймазинского бензина производилось на колонке эффективностью в 19 теоретических тарелок. Свойства исходного бензина и выделенных из него фракций приведены в табл. 1.

Изомеризация пятичленных цикланов в шестичленные в присутствии хлористого алюминия. Изомеризация проводилась в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и холодильником. Последний соединялся с ловушкой, охлаждаемой сухим льдом. Температура в опытах изомеризации не превышала 80°. Длительность опыта составляла 8 час. Количество взятого хлористого алюминия составляло 5% от веса исходного бензина. При этом потери бензина в опыте не превышали 3%. По окончании контактирования бензин отделялся от хлористого алюминия, промывался водой, слабым раствором соды, затем опять водой до нейтральной реакции, просушивался хлористым

Таблица 1

Свойства исходного туймазинского бензина и выделенных из него узких фракций

Пределы выкипания бензина и выделенных из него фракций	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание ароматических углеводородов в об. %	Содержание серы в вес. %	Октановые числа		Выход в вес. %	
					в чистом виде (без ТЭС)	с 1,5 *мл* ТЭС	на цельный бензин	на нефть
34—200°, цельный туймазинский бензин	1,4103	0,7305	8,0	0,08	37,5	59,6	—	25,0
Цельный туймазинский бензин после удаления из него фракции с т. кип. 91—103°	1,4122	0,7332	7,5	0,08	40,0	60,0	—	—
Фракция с т. кип. 91—103°	1,4012	0,7165	5,0	0,014	—	—	10,0	2,5
Фракция с т. кип. 117—127°	1,4133	0,7350	8,0	0,015	—	—	8,0	~20

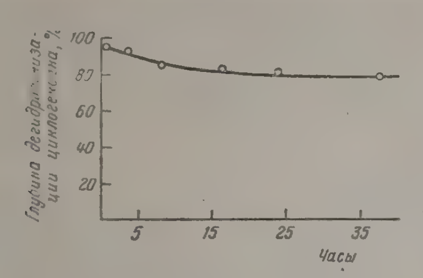
Таблица 2

Результаты двухступенчатой ароматизации узких фракций и цельного туймазинского бензина

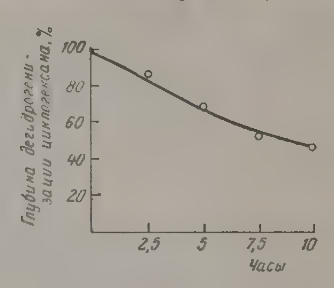
Катализатор	Продукт, подвергавшийся ароматизации	Свойства катализатов							
		после дегидрогенизации без предварит. обработки $AlCl_3$			после обработки $AlCl_3$ и дегидрогенизации			октановые числа	
		n_D^{20}	d_4^{20}	содержание ароматич. углеводород. в об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	содержание ароматич. углеводород. в об. %	в чистом виде (без ТЭС)	с 1,5 *мл* ТЭС
Pt-уголь	Фр. с т. кип. 91—103° туймазинского бензина	1,4198	0,7308	25,5	1,4210	0,7381	30,0	—	—
$Ni—Cu—Al_2O_3$	То же	1,4195	0,7305	25,0	1,4202	0,7325	27,5	—	—
$Ni—Cu—Al_2O_3$	Фр. с т. кип. 117—127° туймазинского бензина	1,4161	0,7427	16,0	1,4325	0,7652	33,0	—	—
$Ni—Cu—Al_2O_3$	Цельный туймазинский бензин	1,4195	0,7460	22,0	—	—	—	41,0	66,0
$Ni—Cu—Al_2O_3$	То же	—	—	—	1,4272	0,7380	29,0	44,0	68,0
$Ni—Cu—Al_2O_3$	Цельный туймазинский бензин после выделения из него фр. с т. кип. 91—103°	—	—	—	1,4234	0,7523	22,0	48,0	67,0

кальцием и перегонялся на колонке эффективностью в 19 теоретических тарелок.

Дегидрогенизация цельного туймазинского бензина и выделенных из него узких фракций. Опыты дегидрогенизации проводились в обычной лабораторной установке проточного типа. В качестве катализаторов использовались платинированный уголь, содержащий 10% мелкодисперсной платины и никель-медь-глиноземный катализатор следующего со-



Фиг. 1. Изменение активности 10%-ного Pt-угля во времени при дегидрогенизации фракции с. т. кип. 91—103° туймазинского бензина. Контрольные опыты с циклогексаном



Фиг. 2. Изменение активности никель-медь-глиноземного катализатора при дегидрогенизации фракции с т. кип. 91—103° туймазинского бензина. Контрольные опыты с циклогексаном

става: 67,5% Ni+2,5% Cu+30% Al_2O_3. Катализаторы после восстановления занимали объем 100 *мл*. Бензин подавался в трубку, содержащую катализатор, с объемной скоростью 0,5 $час^{-1}$ порциями по 50 *мл*. В полученных катализатах определялись показатель преломления, содержание ароматических углеводородов (сернокислотным методом) и удельный вес. Активность катализатора до и после проведения опытов проверялась пропусканием над ним небольшого количества циклогексана (5 *мл*) и определением глубины дегидрогенизации его в процентах по коэффициенту лучепреломления полученного при этом катализата. Октановые числа бензина определялись на двигателе Вокеш. Результаты двухступенчатой ароматизации гептаново-метилциклогексановой и октаново-диметилциклогексановой фракций, а также цельного туймазинского бензина и остатка после удаления из него фракций с т. кип. 91—103° сведены в табл. 2. Изменение активности катализаторов при проведении опытов дегидрогенизации во времени показано на фиг. 1 и 2.

Нами было выяснено, что обработка хлористым алюминием образца бензина после изъятия из него фракции с т. кип. 91—103° не меняет его октановой характеристики 40. Однако октановое число этого образца с добавкой 1,5 *мл* ТЭС составляло 63.4 пункта, вместо 60 до обработки его хлористым алюминием.

Из данных табл. 2 следует, что применением метода дегидрогенизационного катализа можно увеличить содержание толуола в катализате фракции с т. кип. 91—103° с 5 до 25,5%, т. е. на 20,5 (об.%) и в катализате фракции с т. кип. 117—127° с 8 до 16%, т. е. вдвое. За счет изомеризации пентаметиленовых углеводородов (после обработки $AlCl_3$) содержание толуола в катализате фракции с т. кип. 91—103° можно повысить еще на 4,5%, т. е. до 30%, а в катализате фракции с т. кип. 117—127° содержание ксилолов повышается до 33%, что составляет прирост уже на 17%. Кроме того, опыты показали, что после изъятия из туймазинского бензина гептаново-метилциклогексановой фракции моторные свойства его не ухудшаются (см. октановые числа в табл. 1).

Сравнение результатов работы катализаторов, приведенных на фиг. 1 и 2, показывает, что никель-медь-глиноземный катализатор так

же, как и платиновый, может быть использован для дегидрогенизации гексаметиленовых углеводородов. Однако в сравнении с платиновым катализатором он характеризуется меньшей устойчивостью. При проведении дегидрогенизации активность никель-медь-глиноземного катализатора резко снижается через 10 час. работы, т. е. после проведения над ним 498 *мл* бензина. В тех же условиях платиновый катализатор проводил ароматизацию бензина в течение 37,5 час. и за этот период работы активность его оставалась почти постоянной. Утомившийся никель-медь-глиноземный катализатор можно было, однако, легко регенерировать окислением воздухом при 300° в течение 4—5 час. и последующим восстановлением водородом при 350°. После регенерации этот катализатор вновь обладал высокой активностью, так как глубина дегидрогенизации циклогексана достигала 95—90%.

ВЫВОДЫ

1. В результате двухступенчатой ароматизации гептаново-метилциклогексановой фракции туймазинского бензина в присутствии 10%-ного платинированного угля содержание толуола в ней можно повысить с 5 до 30 об.%.

2. Никель-медь-глиноземный катализатор (67,5% Ni+2,5% Cu+ +30% Al_2O_3), так же как и платиновый, может быть применен для дегидрогенизации гексаметиленовых углеводородов. По сравнению с платиновым он характеризуется меньшей устойчивостью, но допускает регенерацию его in situ.

3. В результате двухступенчатой ароматизации октаново-диметилциклогексановой фракции с т. кип. 117—127° туймазинского бензина в присутствии никель-медь-глиноземного катализатора содержание в ней ароматических углеводородов главным образом ксилолов можно увеличить с 8 до 33 об.%. При этом за счет только предварительной изомеризации пятичленных цикланов в шестичленные в присутствии $AlCl_3$ количество ксилолов в результате последующей дегидрогенизации возрастает на 17%.

4. Удаление фракции с т. кип. 91—103° из цельного туймазинского бензина не снижает октановой характеристики остатка.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, Ж. русск. хим. о-ва **43**, 1220 (1911); **44**, 275 (1912); **45**, 52 (1913); Ber. **44**, 3124 (1911).
2. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин. Ж. общ. химии **4**, 901 (1934); Изв. АН СССР. Отд. мат.-еств. н. **1935**, 229; Ж. прикл. химии **9**, 260 (1936).
3. Н. И. Шуйкин, Докторская диссертация, Москва — Казань, 1942.
4. Н. И. Шуйкин, Успехи химии **15**, 343 (1946).
5. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, Докл. АН СССР **1**, 343 (1936); Ж. общ. химии **7**, 169, 1835 (1937); Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и С. Лившиц, там же **7**, 131 (1937).
6. Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, Ж. общ. химии **6**, 496 (1936); **7**, 328 (1937); **9**, 496 (1939); Ber. **69**, 1862 (1936).
7. В. И. Каржев, М. Г. Северьянова и А. Н. Сиова, Химия твердого топлива **7**, 59 (1937).
8. А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, Изд. АН СССР, М.— Л., 1948.
9. Н. Д. Зелинский и И. Паппе, Ж. русск. хим. о-ва **37**, 626 (1905).
10. C. D. Nenitzescu, J. P. Cantuniari, Ber. **66**, 1097 (1933).
11. М. Б. Турова-Поляк с сотр., Ж. общ. химии **9**, 233, 429, 1279, 2179 (1939); Докл. АН СССР **60**, 5, 807 (1948).
12. A. L. Glasebrook, W. G. Lovell, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1717 (1939).
13. B. S. Greensfelder, D. L. Fuller, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 2171 (1945).
14. Н. И. Шуйкин и С. С. Новиков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1953**, 278.
15. Н. И. Шуйкин, С. С. Новиков и Е. Д. Тулупова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1950**, 278.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

Ф. А. УРМАНЧЕЕВ, Р. И. ИЗМАЙЛОВ и *Б. ЛЕ*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ НЕФТЕЙ ТАТАРИИ

СООБЩЕНИЕ 3. БЕНЗИНЫ ИЗ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ ГОРИЗОНТОВ

В предыдущих сообщениях [1] излагались данные по индивидуальному углеводородному составу бензинов нефтей, отобранных из первого горизонта девона $Д_I$, различных нефтяных месторождений Татарии. В настоящей работе было исследовано три бензина из нефтей различных горизонтов девона и карбона: угленосной свиты (C_I^{2h}, скв. 426) Бавлинского месторождения, кыновского слоя ($Д_0$, скв. 616) и живетского отложения ($Д_{III}$, скв. 641) Ромашкинского месторождения. Исследование проводилось по методу Казанского и Ландсберга [2], который применялся нами и в предыдущих работах [1, 3]. Распределение группового состава с учетом в отдельности парафиновых углеводородов нормального и изостроения, а также циклопентановых ароматических и циклогексановых углеводородов (газообразные углеводороды не учитывались) приведено в табл. 1.

Таблица 1

Группа углеводородов	Содержание в вес. % на бензин		
	карбон C_I^{2h}	девон $Д_0$	девон $Д_{III}$
Парафины нормальные	29,0	27,9	27,3
Парафины разветвленные	35,1	30,9	23,5
Циклопентаны	7,9	8,8	7,2
Циклогексаны	8,6	10,0	13,5
Ароматические	2,2	3,7	5,9

Из табл. 1 видно, что содержание циклогексановых и ароматических углеводородов увеличивается с переходом от вышележащих к нижележащим горизонтам, в то время как такой закономерности в изменении содержания циклопентанов не наблюдается.

Некоторая зависимость от содержания серы распространяется и на распределение парафиновых углеводородов. С увеличением серы в нефти увеличивается общее содержание парафиновых углеводородов в бензинах с одновременным относительным ростом разветвленных парафинов перед нормальными. В статье Андреева и Иванцовой [4] указывается на роль серы в процессах преобразования нефти в природе. Образующийся в процессе действия серы сероводород может гидрировать нафтены с раскрытием цикла и образованием метановых углеводородов. Далее известно, что гидрирование, например замещенных циклопентановых углеводородов, ведет преимущественно к образованию изопарафинов, а не нормальных парафинов [5]. Относительное увеличение изопарафинов перед нормальными парафинами можно объяснить частично так.

Распределение отдельных углеводородов в этих бензинах дано в табл. 2.

Таблица 2

Углеводороды	Содержание в вес. % на бензин		
	карбон $C_I^{2/t}$	девон $Д_0$	девон $Д_{III}$
Парафиновые углеводороды			
н.Пентан	5,20	5,96	3,04
2-Метилбутан	3,52	3,23	1,50
Неопентан	—	—	—
н.Гексан	6,12	5,74	6,40
2-Метилпентан	4,77	4,78	3,54
3-Метилпентан	3,21	2,91	1,93
2,2-Диметилбутан	0,20	0,06	0,04
2,3-Диметилбутан	0,40	0,45	0,20
н.Гептан	7,08	5,85	8,11
2-Метилгексан	2,21	1,68	1,78
3-Метилгексан	4,28	3,57	2,98
2,2-Диметилпентан	0,11	0,10	0,24
2,3-Диметилпентан	0,83	1,19	0,62
2,4-Диметилпентан	0,23	0,10	0,24
3-Этилпентан	0,50	0,36	0,51
н.Октан	5,78	5,68	8,49
2-Метилгептан	2,79	2,68	2,82
3-Метилгептан	1,08	1,01	0,92
4-Метилгептан	0,94	0,56	0,58
2,3-Диметилгексан	0,83	0,46	0,50
2,4-Диметилгексан	0,82	0,68	0,91
н.Нонан	0,93	1,02	1,25
2-Метилоктан	0,72	0,60	0,72
3-Метилоктан	0,96	0,60	0,72
4-Метилоктан	0,79	0,89	1,02
2,3,5-Триметилгексан	0,09	0,13	0,48
2,6-Диметилгептан	0,78	0,58	0,88
4-Этилгептан	+	+	0,07
2,3-Диметилгептан	0,31	0,23	0,14
3-Метил-3-этилгексан	—	—	0,14
Газ (не анализирован)	13,47	13,13	0,40*
Итого	63,95	64,23	51,17
Циклопентановые углеводороды			
Циклопентан	0,28	0,42	0,32
Метилциклопентан	1,53	1,18	1,58
цис-1,2-Диметилциклопентан	0,31	0,27	0,35
транс-1,3-Диметилциклопентан	0,92	1,29	1,12
цис-1,3-Диметилциклопентан	0,42	0,39	0,31
транс-1,3-Диметилциклопентан	0,42	0,39	0,31
Этилциклопентан	0,54	0,64	0,77
1-цис-2-цис-3-цис-Триметилциклопентан	0,27	0,36	0,19
1-цис-2-транс-3-цис-Триметилциклопентан	0,52	0,45	0,42
1-цис-2-транс-4-цис-Триметилциклопентан	0,52	0,45	0,42
1-цис-2-цис-4-транс-Триметилциклопентан	0,63	0,83	0,69
1-Метил-3н.пропилциклопентан	0,17	0,42	0,50
н. Пропилциклопентан	0,15	0,13	0,17
Изопропилциклопентан	+	0,30	0,16
Цис-транс-цис-1,4-Диметил-2-этилциклопентан	0,14	0,13	0,16
Итого	6,82	7,65	7,72
Циклогексановые углеводороды			
Циклогексан	0,75	0,61	1,88
Метилциклогексан	2,43	2,14	4,43
1,1-Диметилциклогексан	0,14	0,46	0,23
1,2-Диметилциклогексан	0,31	0,43	0,52
1,3-Диметилциклогексан	0,69	0,91	1,44
1-4-Диметилциклогексан	0,42	0,53	0,54
Этилциклогексан	0,93	0,91	1,47
н.Пропилциклогексан	0,07	0,10	0,11
Изопропилциклогексан	0,06	0,07	0,11
1-Метил-2-этилциклогексан	0,09	0,12	0,24
1-Метил-3-этилциклогексан	0,18	0,25	0,45
1-Метил 4-этилциклогексан	0,09	0,12	0,21
1,1,2-Триметилциклогексан	+	0,10	0,29
1,1,3-Триметилциклогексан	1,03	1,51	1,05
1,1,4-Триметилциклогексан	0,16	0,32	0,20
1,2,3-Триметилциклогексан	—	—	—
1,2,4-Триметилциклогексан	0,06	0,08	0,15
1,3,5-Триметилциклогексан	0,04	0,04	0,14
Итого	7,45	8,70	13,46
Ароматические углеводороды			
Бензол	0,20	0,37	0,49
Толуол	0,68	1,09	1,79
Этилбензол	0,31	0,63	1,26
o-Ксилол	0,13	0,18	0,36
m-Ксилол	0,42	0,72	1,45
p-Ксилол	0,18	0,26	0,54
Итого	1,92	3,25	5,89
Расшифровано	85,14	83,83	78,24
Осталось нерасшифрованным	6,02	5,35	4,69
Осталось в колбах при разгонке	2,72	4,71	4,68
Потери	6,12	6,11	12,39

* Проведена предварительно дебутанизация бензина.

При сопоставлении данных табл. 2 видно, что во всех бензинах среди разветвленных парафинов преобладают углеводороды с одним третичным атомом углерода в цепи, при этом наблюдается следующая закономерность: углеводороды с нечетным числом углеродных атомов в прямой цепи имеют CH_3-группу преимущественно при втором углеродном атоме, а с четным числом атомов углерода — при третьем атоме углерода. Из всех циклопентанов больше всего во всех бензинах содержится метилциклопентан и транс-1,2-диметилциклопентан. Среди циклогексанов наблюдается определенная закономерность в распределении отдельных углеводородов; так, 1,3-диметилциклогексана > 1,4-диметилциклогексана и > 1,2-диметилциклогексана. Аналогична такая закономерность для ксилолов и гем-замещенных циклогексанов (1,1,3-триметилциклогексан, 1,1,4-триметилциклогексан и 1,1,2-триметилциклогексан).

ВЫВОДЫ

1. Исследованы три бензина из нефтей Татарии различных горизонтов девона и карбона с концом кипения 150°.

2. Показана зависимость в распределении группового углеводородного состава от общего содержания серы и нефти.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
12.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. А. Урманчеев, Е. А. Робинзон, М. Г. Одинцов, С-Х. Г. Кашаев и Б. Ле, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 711; Ф. А. Урманчеев, Е. А. Робинзон, С-Х. Г. Кашаев и Б. Ле, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 324.
2. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1951, 100.
3. Е. А. Робинзон и др., Изв. Казанского фил. АН СССР, серия химическая, № 4. 93 (1957).
4. П. Ф. Андреев и В. В. Иванцова, Тр. Всесоюзн. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, вып. 105, 66, 1957.
5. Б. А. Казанский, Успехи химии 17, 641 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

М. Г. ГОНИКБЕРГ и ЛИ ГУАН-НЯНЬ

ГОМОГЕННОЕ ДЕСТРУКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КРЕЗОЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДОРОДА

Фишер и Тропш [1], исследуя бергинизацию трех изомерных крезолов при 460° и начальном давлении водорода 95 *атм*, наблюдали частичное отщепление метильной группы с образованием фенола. Позднее Гагеман и Нейгауз [2] нашли, что при деструктивной гидрогенизации высококипящих фенолов в присутствии Fe_2O_3 или Al_2O_3 образуются низкокипящие фенолы. В 1933 г. Каулей [3] исследовал гомогенное деструктивное гидрирование *m*-крезола (в отсутствие катализаторов) при 500° и начальном давлении водорода 100 *атм* в течение 2 час. В этих условиях автор получил 24 вес.% фенола, 21 вес.% ароматических углеводородов и 6 вес.% воды (к исходному крезолу). В работе Калечица и Салингареевой [4] приведены данные о деструктивной гидрогенизации крезолов при 478° и давлении водорода 370 *атм* в присутствии железного катализатара. Авторами было получено фенола: ~12% из *m*-крезола, ~16% из *o*-крезола и ~18% из *p*-крезола (выходы нейтральных продуктов составляли соответственно 33,7; 37,5 и 43,3%). В процессе выполнения настоящей работы была опубликована статья Иелинека [5]. Проводя опыты в проточной установке при 600° и давлении водорода 70 *атм* (при молярном соотношении водорода к крезолу 1 : 1), автор получил из *p*-крезола в отсутствие катализатора 17,6 мол.% фенола и в присутствии катализатора (силикагеля) — 28,0 мол.% фенола (к исходному *p*-крезолу).

Настоящая работа, являющаяся продолжением исследований гомогенного деструктивного гидрирования ароматических углеводородов и их производных [6, 7], ставила своей целью изучение превращений *o*-*m*- и *p*-крезолов в отсутствие катализаторов при высоких давлениях водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в реакторе из нержавеющей стали емкостью 120 *мл* с гидравлическим затвором. В каждом опыте в реактор помещали 40 *г* исследуемого крезола. Применявшиеся крезолы предварительно перегонялись на ректификационной колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок и характеризовались следующими константами: *o*-крезол: т. кип. 191,3—191,5° (760 *мм*); n_D^{20} 1,5454; *m*-крезол: т. кип. 202,6—202,8° (760 *мм*): n_D^{20} 1,5398; *p*-крезол: т. кип. 202,2—202,4° (760 *мм*), n_D^{20} 1,5394. Начальное давление водорода в различных опытах составляло от 100 до 300 *атм* (рабочее давление соответственно от 260 до 650 *атм*). Реактор нагревался до заданной температуры в течение 90 мин., после чего температура поддерживалась постоянной в пределах ± 2° в течение 3 час. По охлаждении реактора давление медленно снижали до атмосферного; жидкие продукты собирали в охлаждаемую ловушку. Затем реактор промывали эфиром; эфирный раствор присоединяли к жидким продуктам и сушили безводным сульфатом натрия. Жидкие продукты реакции разгонялись на ректификационной колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок; после отгонки эфира собирались

следующие фракции: фр. I с т. кип. 60,0—95,0°; фр. II с т. кип. 95,0—113,0°; фр. III с т. кип. 113,0—175,0°; фр. IV с т. кип. 175,0—192,0°*; фр. V с т. кип. 192,0—203,0°*.

Фракция I содержала преимущественно бензол; ~ 85% этой фракции имело т. кип. 75—95° (n_D^{20} 1,4812—1,4872). В результате повторной разгонки фракция I и последующего хроматографического разделения на силикагеле была выделена циклогексановая фракция с n_D^{20} 1,4264. Фракция II (n_D^{20} 1,4920—1,4960) содержала толуол. Фракция III (n_D^{20} 1,4941—1,4973) являлась промежуточной. Фракция IV содержала фенол и небольшое количество исходного крезола, фракция V — неизмененный крезол с небольшой примесью фенола.

Высококипящие остатки исследовались отдельно. В газообразных продуктах определялось содержание CO и CO_2, а также водорода и углеводородов методом хроматермографического разделения. Наряду с опытами по гомогенному деструктивному гидрированию крезолов, нами было проведено исследование поведения фенола и толуола в тех же условиях. Это исследование ставило своей целью сопоставление скорости отщепления гидроксильной и метильной групп от бензольного ядра при гомогенном деструктивном гидрировании. Применявшиеся вещества характеризовались следующими константами: фенол—т. кип. 181,8—182,0° (760 *мм*); толуол т. кип. 110,8°; n_D^{20} 1,4968. В каждом опыте в реактор помещали 40 *г* вещества. Методика проведения опытов была такой же, как и с крезолом.** В качестве бензольной фракции при опытах с фенолом принимали фракцию с т. кип. 60—83°, при опытах с толуолом—фракцию, кипящую до 83° (начало кипения — не ниже 77,5°).

Сопоставление скорости процессов деметилирования толуола и дегидроксилирования фенола. Мы провели опыты с фенолом и толуолом при 490° и начальных давлениях водорода 100, 200 и 300 *атм*. Из результатов этих опытов (см. табл. 1) следует, что отщепление метильный группы от толуола протекает с приблизительно вдвое большей скоростью, чем дегидроксилирование фенола.

Как видно из данных табл. 1, повышение давления водорода значительно ускоряет оба изученных процесса. Полученные результаты позволяли предположить, что в условиях гомогенного деструктивного гидрирования возможно осуществить деметилирование крезолов с выходами фенола, превышающими выходы толуола и бензола.

Таблица 1

Гомогенное деструктивное гидрирование толуола и фенола при различных начальных давлениях водорода и 490°
(τ=3 часа)

Начальное давление водорода в *атм*	Выход бензольной фракции в вес. % из	
	толуола	фенола
100	19,2	8,9
200	33,4	16,4
300	46,0	24,6

Влияние температуры на процесс гомогенного деструктивного гидрирования крезола. В табл. 2 приведены результаты опытов с *о*-крезолом при 460, 475 и 490 и начальном давлении водорода 300 *атм* (продолжительность опыта — 3 часа).

Из данных табл. 2 следует, что уже при 460° в указанных условиях выход фенольной фракции (фр. IV) достигает 15,3 вес.% от исходного крезола (~35 вес.% или 40 мол.% на прореагировавший крезол). Повышение температуры до 475 и 490° приводит к увеличению выхода фенола соответственно до 21,6 и 30,0 вес.% на исходный крезол (38 и 33 вес.% или 41 и 47 мол.% на прореагировавший крезол). Суммарный выход бензола (фр. I) и толуола (фр. II) возрастает с 8,5 вес.% от исходного крезола при 460° до 27,2 вес.% при 490° (соответственно 19,3 и 30,0 вес.%

* В случае *о*-крезола: фр. IV с т. кип. 175,1—186,5°; фр. V с т. кип. 186,5—192,0°.
** В опытах с толуолом не было необходимости промывать реактор эфиром.

Таблица 2

Гомогенное деструктивное гидрирование *о*-крезола при начальном давлении водорода 300 *атм* и различных температурах

(τ=3 часа)

Температура в °C	Выход жидких продуктов (в вес. % к загруженному крезолу) без воды						
	всего	фр. I, 60—95°	фр. II, 95—113°	фр. III, 113—175°	фр. IV, 175—186,5°	фр. V, 186,5—192	остаток
460	88,4	1,2	7,3	2,4	15,3	56,0	6,2
475	84,7	2,9	8,8	2,2	21,6	43,2	6,0
490	78,0	13,5	13,7	4,1	30,0	9,4	7,3

или 23,3 и 38,4 мол.% на прореагировавший крезол). Полученные результаты свидетельствовали о возможности получения значительных выходов фенола при гомогенном деструктивном гидрировании *о*-крезола. В дальнейшем опыты с *о*-, *m*- и *p*-крезолами проводились при 490°.

Влияние давления водорода на процесс гомогенного деструктивного гидрирования крезолов. Результаты опытов по гомогеному деструктивному гидрированию *о*-, *m*-, *p*-крезолов при 490° приведены в табл. 3.

Таблица 3

Гомогенное деструктивное гидрирование крезолов при различных начальных давлениях водорода

(490°, τ=3 часа)

Начальное давление водорода в *атм*	Выходы жидких продуктов (в вес. % к загруженному крезолу) без воды						
	всего	фр. I, 60—95°	фр. II, 95—113°	фр. III, 113—175°	фр. IV*, 175—192°	фр. V*, 192—202,8°	остаток
				о-Крезол			
100	87,4	2,9	8,1	3,8	22,6	40,0	10,0
100	87,2	2,0	7,7	4,7	23,8	38,9	10,1
200	81,7	6,2	11,5	3,4	28,7	21,4	10,5
200	81,3	7,3	12,5	4,5	29,6	18,8	8,1
300	74,9	14,2	13,4	3,3	29,8	8,4	5,8
300	78,0	13,5	13,7	4,1	30,0	9,4	7,3
				m-Крезол			
100	88,3	0,7	6,2	2,6	9,6	59,0	10,7
100	88,9	0,7	5,9	1,7	9,6	61,0	10,0
200	86,5	2,9	7,1	2,3	13,3	50,6	10,3
200	84,3	2,6	7,8	1,9	12,0	51,1	8,9
300	76,7	7,1	10,5	2,2	17,4	27,8	11,7
300	76,7	7,0	11,0	2,2	17,6	27,5	11,4
				p-Крезол			
100	85,5	1,5	5,8	6,0	19,8	41,9	10,5
100	84,4	1,4	5,9	6,2	20,0	40,9	10,0
200	76,5	5,8	9,0	4,9	21,5	25,0	10,0
200	76,4	6,1	9,8	4,7	21,0	26,2	8,9
300	71,6	8,2	9,5	4,4	21,3	19,0	9,2
300	69,8	8,9	9,6	4,2	21,0	18,5	7,6

* В опытах с *о*-крезолом фр. IV с т. кип. 175—186,5°; фр. V с т. кип. 186,5—192°.

Рассмотрение данных табл. 3 позволяет сделать следующие выводы. 1) В опытах с *о*-крезолом максимальный выход фенола (~30 вес.% на исходный крезол) достигается уже при начальном давлении водорода, равном 200 *атм*. Дальнейшее повышение давления приводит лишь к уве-

личению выходов бензола и толуола. 2) Гомогенное деструктивное гидрирование *m*-крезола протекает значительно медленнее, чем *o*-крезола. Выход фенола возрастает приблизительно вдвое при повышении начального давления водорода с 100 до 300 *атм*. В этом же интервале давлений суммарный выход бензола и толуола возрастает более чем вдвое (при расчете в мол.% — почти в 3 раза). 3) При начальном давлении водорода 100 *атм* выход фенола из *p*-крезола несколько меньше, чем из *o*-крезола, но значительно выше, чем из *m*-крезола. При повышении давления до 200 и 300 *атм* выход фенола практически не увеличивается. Одновременно наблюдается увеличение выхода бензола и толуола, которое, однако, происходит значительно медленнее, чем у *o*-крезола. 4) Суммарное превращение *p*-крезола при 300 *атм* (81,3%) близко к превращению *o*-крезола при 200 *атм* (79,9%). Однако суммарный выход жидких продуктов в этих условиях значительно выше в случае *o*-крезола. На этом основании можно заключить, что наблюдающаяся при гомогенном деструктивном гидрировании фенолов побочная реакция расщепления ароматического ядра с образованием окиси углерода и метановых углеводородов протекает с *p*-крезолом более интенсивно, чем с *o*-крезолом. Это предположение было в дальнейшем подтверждено анализом газообразных продуктов реакции.

Исследование высококипящих продуктов реакции. Остатки из опытов с *o*-крезолом после разгонки были объединены и вновь перегнаны на ректификационной колонке. Во фракции с т. кип. 201,5—202,4° (760 *мм*) был идентифицирован *p*-крезол в виде *p*-крезоксиуксусной кислоты с т. пл. 135,5—136°. Из фракции с т. кип. 209—215° (760 *мм*) был выделен 1,4,2-ксиленол в виде 1,4,2-ксиленоксиуксусной кислоты с т. пл. 117—118°. Во фракции с т. кип. 215—222,2° (760 *мм*) был идентифицирован *p*-этилфенол в виде *p*-этилфеноксиуксусной кислоты с т. пл. 95—96°.

Из остатка после этой разгонки был выделен антрацен, т. пл. 211—212°. Найдено %: C 94,42; H 5,73%. $C_{14}H_{10}$. Вычислено: C 94,38; H 5,61%.

Смешанная проба с чистым антраценом не дала депрессии температуры плавления.

Остатки из опытов с *m*-крезолом после разгонки были объединены и вновь перегнаны в вакууме из колбы Кляйзена. Во фракции с т. кип. 85—120° (10 *мм*) были идентифицированы 1,3,5-ксиленол в виде 1,3,5-ксиленоксиуксусной кислоты, т. пл. 85—86°, а также *p*-крезол в виде *p*-крезоксиуксусной кислоты, т. пл. 135,5—136°. Эти две кислоты были разделены по их разной растворимости в гексане. Фракция с т. кип. 153—155° (10 *мм*), по-видимому, содержала 2-метилдифениловый эфир. По литературным данным: т. кип. 274° (735 *мм*). Найдено: C 84,26: H 6,90%. $C_{13}H_{12}O$. Вычислено: C 84,7; H 6,52%.

Остатки из опытов с *p*-крезолом после разгонки были объединены и вновь перегнаны в вакууме из колбы Кляйзена. Во фракции с т. кип. 110—130° (20 *мм*) был идентифицирован 1,4,2-ксиленол в виде 1,4,2-ксиленоксиуксусной кислоты; т. пл. 117—118°. Смешанная проба с 1,4,2-ксиленоксиуксусной кислотой, полученной в опытах с *o*-крезолом, не изменила температуры плавления. Фракция с т. кип. 177—179° (16 *мм*), по-видимому, содержала 4,4′-диметилдифениловый эфир. Найдено: C 85,17; H 6,77%. $C_{14}H_{14}O$. Вычислено: C 84,85; H 7,06%.

Состав газообразных продуктов реакции. Данные о составе газообразных продуктов гомогенного деструктивного гидрирования *o*-, *m*- и *p*-крезолов при 490°, начальном давлении водорода 300 *атм* и продолжительности опыта 3 час. приведены в табл. 4.

Данные табл. 4 позволяют заключить, что распад ароматического кольца с образованием окиси углерода и метановых углеводородов идет наиболее интенсивно в случае *p*-крезола. Не исключена возможность, что образующаяся при этом окись углерода претерпевает дальнейшие превращения не только в CO_2 в результате реакции с парами воды, но и,

Таблица 4

Состав газообразных продуктов реакции (в об. %)

Исходный крезол	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	CO	CO_2	$CO+CO_2$ к исходн. крезолу в мол. %
o-Крезол	71,6	22,4	1,35	0,7	0,25	1,3	0,4	4,2
m-Крезол	74,1	19,4	1,35	0,75	0,35	1,5	0,2	4,2
p-Крезол	68,8	23,5	2,0	0,8	0,5	2,0	0,4	6,0

в частности, в углеводороды. Поэтому представлялось интересным оценить интенсивность распада ароматического кольца и по составу углеводородной части газообразных продуктов с учетом метана, образовавшегося за счет деметилирования крезола и толуола. Известная неточность при таком расчете связана с тем, что бензол образуется не только из толуола, но и из фенола. Если принять, что из толуола получается половина всего образовавшегося бензола, то ошибка при расчете количества метана не превысит 1 вес.% к исходному крезолу *.

Результаты расчета (в вес.% к исходному крезолу) приведены ниже:

	o-Крезол	*m*-Крезол	*p*-Крезол
Всего газообразных продуктов	11,5	10,6	13,2
В том числе образовалось при деметилировании:			
крезола	5,1	2,6	3,7
толуола	1,4	0,7	0,9
Газообразных продуктов распада	5,0	7,3	8,6

Таким образом, из приведенного выше приближенного расчета следует, что распад бензольного ядра *p*-крезола в изученных условиях протекает значительно интенсивнее, чем у *o*-крезола.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Согласно представлениям, развиваемым в работах нашей лаборатории [6, 7], гомогенное деструктивное гидрирование ароматических углеводородов и их производных протекает по радикально-цепному механизму с участием молекулярного и атомарного водорода. В свете этих представлений полученные в настоящей работе результаты исследования гомогенного деструктивного гидрирования крезолов находятся в согласии со следующей схемой изученного процесса (см. также [8]):

$$OHC_6H_4CH_3 \longrightarrow OHC_6H_4\dot{C}H_2 + H^{\cdot} \quad (1а)$$

$$OHC_6H_4CH_3 \longrightarrow \dot{O}C_6H_4CH_3 + H^{\cdot} \quad (1б)$$

$$H^{\cdot} + OHC_6H_4CH_3 \longrightarrow \dot{C}_6H_4CH_3 + H_2O \text{ или } C_6H_5CH_3 + \dot{O}H \quad (2а)$$

$$H^{\cdot} + OHC_4H_4CH_3 \longrightarrow \dot{C}_6H_4OH + CH_4 \text{ или } C_6H_5OH + \dot{C}H_3 \quad (2б)$$

$$H^{\cdot} + OHC_6H_4CH_3 \longrightarrow CO + \text{углевод. радикалы } \dot{R} \quad (2в)$$

$$\dot{R} + H_2 \longrightarrow RH + H^{\cdot} \quad (3)$$

$$\dot{C}H_3 + OHC_6H_4\dot{C}H_2 \longrightarrow OHC_6H_4C_2H_5 \quad (4)$$

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}_6H_4OH \longrightarrow OHC_6H_4CH_3 \quad (5)$$

$$\dot{O}C_6H_4CH_3 + \dot{C}_6H_4CH_3 \longrightarrow (CH_3C_6H_4)_2O \quad (6)$$

Реакции (1) представляют собой процессы зарождения цепей. Однако не исключена также возможность зарождения реакционных цепей и в ре-

* Метильные радикалы частично расходуются на алкилирование крезола; однако это обстоятельство не может сказать существенного влияния на результаты расчета.

зультате разрыва связей $OHC_6H_4—CH_3$ [9] (или $CH_3C_6H_4—OH$), а также диссоциации молекулярного водорода [10]. Затем атомарный водород взаимодействует с молекулами крезола по реакциям (2а), (2б) и (2в). Образующиеся в реакциях (1) и (2) радикалы (R) реагируют с молекулярным водородом (реакция 3), генерируя атомарный водород. Реакции (4), (5) и (6) представляют собой процессы обрыва цепей, приводящие к образованию этилфенола, изомерных крезолов, диметилдифенилового эфира и других соединений.

Одновременно происходит дальнейшее гомогенное деструктивное гидрирование толуола и фенола с образованием бензола; протекают и реакции алкилирования, приводящие к образованию ксиленолов. Газообразные продукты также претерпевают дальнейшие превращения: окись углерода реагирует с водяным паром, образуя двуокись углерода; возможно, что происходит также взаимодействие окиси углерода с водородом с образованием углеводородов (суммарный выход газообразных продуктов расщепления ароматического кольца больше, чем вычисленный по содержанию в них окиси и двуокиси углерода).

Полученные нами данные (табл. 3) свидетельствуют о том, что наиболее интенсивно процесс гомогенного деструктивного гидрирования протекает у *о*-крезола и наименее интенсивно — у *m*-крезола. Джонс и Нейуорс [8] нашли, что энергия активации термического распада *m*-крезола на 6 *ккал/М* больше, чем *о*-крезола (соответственно 75 и 69 *ккал/М*). Таким образом, результаты нашего исследования подтверждают положение о связи между гомогенным деструктивным гидрированием и термическим разрывом наименее прочной связи в ароматических углеводородах и их производных.

Наряду с деметилированием и дегидроксилированием крезолов, в изученных нами условиях протекает также ускоряемое давление водорода [7], расщепление ароматического кольца крезола и фенола. Результаты нашего исследования показали, что эта реакция протекает наименее интенсивно у *о*-крезола и в $1^1/_2$—2 раза быстрее — у *p*-крезола. *m*-Крезол, насколько можно судить по полученным данным, по скорости расщепления ядра несколько уступает *p*-крезолу. Таким образом, наблюдающаяся здесь последовательность отлична от последовательности, в которой изомерные крезолы располагаются по суммарной скорости деметилирования и дегидроксилирования.

Нам представляется вероятным следующее объяснение полученных результатов. Легко убедиться, что связь между атомом углерода, несущим гидроксильную группу, и соседним атомам углерода ослабляется при присоединении атома водорода к одному из этих двух атомов:

HO H / H / CH_3

(I)

OH / H / H / CH_3

(II)

Однако присоединение атомарного водорода с образованием радикала (I), по принятой нами ранее схеме [7], приводит преимущественно к дегидроксилированию крезола с образованием толильного радикала и воды (или толуола и радикала OH). Таким образом можно предположить, что процесс расщепления ароматического кольца с образованием окиси углерода и углеводородов C_1—C_4 (возможно, также C_5) происходит главным образом в результате присоединения атома водорода в орто-положении к гидроксильной группе. Вероятность такого расщепления

у *o*-крезола приблизительно вдвое меньше, чем у *m*- и *p*-крезолов, так как у радикала

CH_3 H

OH

значительно преобладает способность к деметилированию.

Авторы выражают благодарность А. Е. Гавриловой за ценные советы при выполнении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано гомогенное деструктивное гидрирование толуола, фенола, *o*-, *m*- и *p*-крезолов при 490° и начальных давлениях водорода от 100 до 300 *атм.*

2. Деметилирование толуола в указанных условиях протекает приблизительно вдвое быстрее дегидроксилирования фенола.

3. Из крезолов методом гомогенного деструктивного гидрирования могут быть получены выходы фенола, достигающие 30 вес.% на исходный крезол.

4. По суммарной скорости деметилирования и дегидроксилирования крезолы располагаются в последовательности: *o*-крезол > *p*-крезол > *m*-крезол.

5. Одновременно с деметилированием и дегидроксилированием крезолы подобно фенолу претерпевают расщепление ароматического кольца. Способность к такому расщеплению уменьшается в ряду: *p*-крезол > *m*-крезол > *o*-крезол.

6. Рассмотрен вопрос о механизме расщепления ароматического кольца крезолов и предложена общая радикально-цепная схема их гомогенного деструктивного гидрирования, подтверждаемая также полученными данными о составе продуктов обрыва реакционных цепей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Fischer, H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 7, 2 (1926).
2. A. Hagemann, M. Neuhaus, Braunkohle 30, 945, 976 (1931).
3. C. M. Cawley, Fuel 12, 29 (1933).
4. И. Калечиц, Ф. Салингареева, Тр. Вост.-Сиб. филиала АН СССР, серия хим., вып. 4, 24 (1956).
5. J. F. Ielinek, Chemicky prumysl 7 (32), 4 (1957).
6. М. Г. Гоникберг, В. Е. Никитенков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 936; 1956, 56; Докл. АН СССР 102, 949 (1955).
7. М. Г. Гоникберг и Ли Гуан-нянь, Докл. АН СССР 120, 1259 (1958).
8. B. W. Jones, M. B. Neuworth, Industr and Engng. Chem. 44, 2872 (1952).
9. S. Benson, J. Buss, J. Phys. Chem. 61, 104 (1957).
10. R. I. Silsby, E. W. Sawyer, J. appl. Chem. 6, 347 (1956)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

С. С. НОВИКОВ, Т. И. ГОДОВИКОВА и В. А. ТАРТАКОВСКИЙ

СИНТЕЗ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 1. МЕРКУРИРОВАНИЕ РТУТНОЙ СОЛЬЮ ТРИНИТРОМЕТАНА АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Среди методов получения ароматических ртутноорганических соединений видное место занимает реакция меркурирования. Условия реакции широко варьируются в зависимости от строения ароматического соединения, а в качестве меркурирующих агентов используются как окись ртути, так и ее соли [1]. Однако в литературе не описаны какие-либо попытки применения ртутных солей нитроалканов как меркурирующих средств. Можно было предположить, что ртутные соли аци-формы нитроалканов будут склонны вступать в реакцию меркурирования по общей схеме

$$ArH + HgX_2 \rightleftarrows ArHgX + HX.$$

Настоящая работа была начата нами с исследования меркурирующей способности ртутной соли тринитрометана как вещества, в котором таутомерный переход в аци-форму происходит особенно легко. Ртутная соль тринитрометана впервые получена Лейем и Кисселем [2] действием тринитрометана в эфирном растворе на свежеприготовленную окись ртути

$$2\,CH(NO_2)_3 + HgO \rightarrow [C(NO_2)_3]_2Hg + H_2O.$$

Имеющиеся о ней в литературе сведения касаются, главным образом ее способности существовать в двух взаимно превращающихся формах [2—4]:

$$\underset{(I)}{(NO_2)_3CHg/2} \rightleftarrows \underset{(II)}{(NO_2)_2C{=}NO_2Hg/2}.$$

В кристаллическом состоянии, а также в неполярных растворителях ртутная соль тринитрометана представляет собой металлоорганическое соединение (I). В спирте это металлоорганическое соединение находится в равновесии с изомерной формой (II), являющейся производным аци-формы тринитрометана. В очень разбавленных водных растворах ртутная соль нацело переходит в производное аци-формы.

Исследуя возможность применения ртутной соли тринитрометана в реакции меркурирования, мы решили более подробно изучить ее физические и химические свойства. Ртутная соль тринитрометана может быть получена, как это было найдено нами, при взаимодействии тринитрометана с окисью ртути не только в эфире, но в воде и спирте. Свежеприготовленная ртутная соль разлагается, не плавясь, при 200—205°. При хранении как в сухом виде, так и в эфирном растворе, происходит частичное разложение соли. Спиртовые и водные растворы более устойчивы, и в таком виде ртутная соль может храниться несколько месяцев. При нагревании в бутиловом эфире происходит распад ртутной соли тринитрометана, особенно заметно протекающей при температуре выше 100°. В результате распада образуется осадок, нерастворимый в органических растворителях, воде и разбавленных минеральных кислотах; он разла-

гается со взрывом и выделением металлической ртути при 145—150°. При обработке разбавленным водным раствором едкого кали, аммиака или йодистого калия осадок дает качественные реакции, характерные для закисных солей ртути.

При действии на ртутную соль тринитрометана KOH образуются калиевая соль тринитрометана и окись ртути

$$Hg[C(NO_2)_3]_2 + 2KOH \rightarrow 2KC(NO_2)_3 + HgO + H_2O.$$

Йодистый калий лишь очень медленно (при стоянии в течение двух недель) разлагает ртутную соль тринитрометана по уравнению

$$Hg[C(NO_2)_3]_2 + 2KJ \rightarrow 2KC(NO_2)_3 + HgJ_2.$$

В настоящей работе изучалось действие ртутной соли тринитрометана на соединения ароматического и гетероциклического ряда — бензол, толуол, анизол, анилин, диметиланилин, фуран, тиофен, пиррол и N-метилпиррол. Было найдено, что при меркурировании ртутной солью тринитрометана указанных соединений (за исключением пирролов) образуются мономеркурированные производные с выходом 30—70%

$$RH + Hg[C(NO_2)_3]_2 \rightleftarrows RHgC(NO_2)_3 + HC(NO_2)_3.$$

Меркурирование бензола и толуола проводят в избытке этих реагентов при 80° в течение 3—5 час.; анизола, анилина и N-диметиланилина — в спирте при комнатной температуре (в случае анизола при 80°); фурана и тиофена — во влажном эфире при комнатной температуре. При меркурировании анизола и толуола выделены *o*- и *p*-изомеры.

Ртутная соль тринитрометана не реагирует с бензолом ни в водном, ни в спиртовых растворах. Этот факт, по-видимому, можно объяснить тем, что в этих растворителях, наряду с образованием аци-формы, ртутная соль находится в равновесии со своей гидро(алко)окисью [5]

$$Hg[C(NO_2)_3]_2 + ROH \rightleftarrows ROHgC(NO_2)_3 + HC(NO_2)_3.$$

Образующийся при этом свободный тринитрометан, являющийся сильной кислотой ($K\ 1{,}38 \cdot 10^{-2}$) [6], затрудняет проведение реакции меркурирования бензола, которая, как известно [1], требует жестких условий. С другой стороны, появление слабого желтого окрашивания при растворении ртутной соли тринитрометана во влажном бензоле * указывает на возникновение аци-формы ртутной соли, которая и является меркурирующим агентом.

При взаимодействии ртутной соли тринитрометана с анилином, диметиланилином и анизолом в спиртовых растворах наличие свободного тринитрометана не служит препятствием для меркурирования этих соединений, так как амино- и оксипроизводные бензола легко реагируют с солями ртути [1]. Меркурирование фурана и тиофена ртутной солью тринитрометана в водном или спиртовом растворах вызывает значительное осмоление реакционной смеси, и выход конечного продукта не превышает 5—10%; при проведении этой реакции во влажном эфире выход мономеркурированного соединения достигает ~30%.

Обращает на себя внимание тот факт, что при меркурировании анилина ртутной солью тринитрометана ртуть замещает водород аминогруппы

$$C_6H_5NH_2 + Hg[C(NO_2)_3]_2 \rightarrow C_6H_5NHHgC(NO_2)_3 + HC(NO_2)_3,$$

в то время как ацетат ртути меркурирует анилин в ядро [7]. В случае N-диметиланилина продуктом реакции является *p*-тринитрометилмеркурдиметиланилин.

* В реакции применяют влажный бензол.

Выделенные после удаления растворителя продукты меркурирования тщательно отмывают водой от не вошедшей в реакцию ртутной соли тринитрометана и свободного тринитрометана, выделяющегося во время реакции. Интересно отметить, что в избранных нами условиях меркурирования образование полимеркурированных соединений не наблюдалось. Полученные мономеркурированные соединения хорошо растворяются в спирте (кроме производных анилина и диметиланилина), ацетоне, эфире, не растворяются в воде; почти все они плавятся с разложением.

Тринитрометилмеркурарилы при действии брома в растворе хлороформа образуют соответствующие меркурбромиды и бромтринитрометан

$$RHgC(NO_2)_3 + Br_2 \rightarrow RHgBr + BrC(NO_2)_3$$

Концентрированная соляная кислота превращает их в меркурхлориды, а щелочи — в соответствующие гидроокиси

$$RHgC(NO_2)_3 \xrightarrow{HCl} RHgCl + HC(NO_2)_3$$

$$RHgC(NO_2)_3 \xrightarrow{KOH} RHgOH + KC(NO_2)_3$$

Доказательство строения синтезированных ртутноорганических соединений осуществлялось заменой тринитрометильного остатка на галоид при взаимодействии галоидного калия с продуктами меркурирования по схеме

$$RHgC(NO_2)_3 + KX \rightarrow RHgX + KC(NO_2)_3$$

Ультрафиолетовые спектры синтезированных нами соединений, снятые в полярных и неполярных растворителях, резко различны и совпадают со спектрами, полученными Ганчем для ртутной соли тринитрометана в соответствующих растворителях [3]. Это обстоятельство позволяет предположить, что продукты меркурирования, так же как и ртутная соль тринитрометана, могут существовать в зависимости от природы растворителя в двух взаимно превращающихся формах

$$RHgC(NO_2)_3 \rightleftarrows RHgO{-}\underset{\downarrow\atop O}{N}{=}C(NO_2)_2$$

и в кристаллическом состоянии представляют собой инстинные металлоорганические соединения $RHgC(NO_2)_3$.

Меркурирование ртутной солью тринитрометана пиррола и N-метилпиррола проводят в эфире или спирте при —10°. Продукты реакции, ни в чем не растворимые вещества, при нагревании разлагаются, не плавясь. Как известно, действие сулемы на пиррол и его гомологи приводит к образованию нерастворимых веществ строения $(\text{пиррол})_2Hg(HgCl_2)_4$ [8]. Вероятно, и в нашем случае реакция протекает в таком же направлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение ртутной соли тринитрометана

$$2CH(NO_2)_3 + HgO \rightarrow (NO_2)_3CHgC(NO_2)_3 + H_2O$$

К 16 *г* (0,07 *М*) свежеприготовленной окиси ртути в 50 *мл* эфира * прибавляют при комнатной температуре небольшими порциями эфирный раствор (1 : 1 по объему), 20 *г* (0,13 *М*) тринитрометана, что сопровождается повышением температуры до 30°. Реакционную смесь перемешивают в течение 15 мин. и отфильтровывают эфирный раствор от не вошедшей в реакцию окиси ртути. Эфир испаряют, и ртутная соль тринитрометана выделяется в виде густого светло-желтого масла, которое за-

* Ртутная соль тринитрометана может быть получена с количественным выходом в водном или спиртовых растворах.

кристаллизовывается в течение 5—6 час. Кристаллы отделяют от масла на пористом фильтре, температура разложения 200—205°; выход 26,5 *г* (80% от теорет.). Ртутная соль тринитрометана хорошо растворяется в воде, спирте, хлороформе, ацетоне, бензоле, эфире, этилацетате, уксусной кислоте, не растворяется в петролейном эфире, гексане, изооктане.

Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с бензолом

$$C_6H_6 + Hg[C(NO_2)_3]_2 \longrightarrow C_6H_5HgC(NO_2)_3 + HC(NO_2)_3$$

5 *г* ртутной соли тринитрометана растворяют в 20 *мл* бензола и 3 *мл* эфира *. Раствор отфильтровывают от незначительного количества (50—100 *мг*) неорганических примесей (продуктов разложения ртутной соли) и нагревают в течение 5 час. на водяной бане (температура бани 85—90°). После окончания нагревания горячий раствор фильтруют; из фильтрата при охлаждении выделяются бесцветные кристаллы тринитрометилфенилртути, их отфильтровывают и промывают несколько раз водой. Из маточника при отгонке бензола при 250 *мм* до остатка 5—10 *мл* удается выделить еще 0,5 *г* тринитрометилфенилртути. Общий выход 2,5 *г*, т. е. 58,5% от теорет. После перекристаллизации из CCl_4 получено 2 *г* тринитрометилфенилртути с т. пл. 146°. Найдено: C 19,96; 19,90; H 1,33; 1,30; N 9,71; 9,71%. $C_7H_5N_3O_6Hg$. Вычислено: C 19,70; H 1,18; N 9,85%.

Для доказательства строения полученной нами тринитрометилфенилртути были проведены следующие реакции.

Взаимодействие тринитрометилфенилртути с йодистым калием

$$C_6H_5HgC(NO_2)_3 + KJ \longrightarrow C_6H_5HgJ + KC(NO_2)_3$$

К раствору 1 *г* $C_6H_5HgC(NO_2)_3$ в 5 *мл* ацетона прибавляют горячий раствор 0,4 *г* KJ в 5 *мл* ацетона; сразу же выпадают серебристые кристаллы йодистой фенилртути, которые отфильтровывают и перекристаллизовывают из бензола: т. пл. 265°. Литературные данные [9]: т. пл. 266°.

Взаимодействие тринитрометилфенилртути с бромом

$$C_6H_5HgC(NO_2)_3 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5HgBr + BrC(NO_2)_3$$

К раствору 3 *г* $C_6H_5HgC(NO_2)_3$ в 15 *мл* хлороформа медленно прибавляют при комнатной температуре раствор брома в хлороформе до появления неисчезающей окраски брома. По мере прибавления брома выпадает осадок бромистой фенилртути; его отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси спирта и бензола (1 : 1): т. пл. 275°. Литературные данные [10]: т. пл. 275°. Из хлороформенного раствора удалось выделить бромтринитрометан с т. кип. 69° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4899. Литературные данные [11]: т. кип. 68° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4900.

Взаимодействие тринитрометилфенилртути с концентрированной соляной кислотой

$$C_6H_5HgC(NO_2)_3 + HCl \longrightarrow C_6H_5HgCl + HC(NO_2)_3$$

1 *г* $C_6H_5HgC(NO_2)_3$ нагревают в течение 5 мин. с 10 *мл* концентрированной HCl. При этом происходит образование хлористой фенилртути, которую отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из спирта; т. пл. 252°. Литературные данные [12]: т. пл. 252°.

* Эфир берут для лучшей растворимости ртутной соли тринитрометана.

Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с толуолом

$$CH_3C_6H_5 + [(NO_2)_3C]_2Hg \longrightarrow o\text{-}CH_3C_6H_4HgC(NO_2)_3 + p\text{-}CH_3C_6H_4HgC(NO_2)_3 + HC(NO_2)_3$$

Меркурирование толуола ведут в тех же условиях, что и меркурирование бензола. Реакционную смесь нагревают в течение 3 час., затем фильтруют и избыток толуола отгоняют при 10 *мм* до остатка ~5 *мл*. Выделившиеся кристаллы *p*-тринитрометилтолилртути отделяют, промывают водой, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из четыреххлористого углерода; т. пл. 149°. Найдено: С 21,45; 21,77; Н 1,70; 1,73; N 9,49; 9,59%. $C_8H_7O_6N_3Hg$. Вычислено: С 21,75; Н 1,59; N 9,51%.

Из толуольного раствора после прибавления воды выделяют бесцветные кристаллы *о*-тринитрометилтолилртути с т. пл. 126°. Общий выход 51,5% от теорет. Найдено: С 21,98; 21,94; Н 1,79; 1,76; N 9,65; 9,79%. $C_8H_7O_6N_3Hg$. Вычислено: С 21,75; Н 1,59; N 9,51%.

Взаимодействие *о*- и *p*-тринитрометилтолилртути с хлористым калием

$$o(p)\text{-}CH_3C_6H_4HgC(NO_2)_3 + KCl \longrightarrow o(p)\text{-}CH_3C_6H_4HgCl + KC(NO_2)_3$$

При обработке спиртового раствора $p\text{-}CH_3C_6H_4HgC(NO_2)_3$ эквимолекулярным количеством KCl выпадают кристаллы хлористой *p*-толилртути. Температура плавления после перекристаллизации из спирта 238°. Литературные данные [13]: т. пл. 238—239°. При взаимодействии спиртового раствора $o\text{-}CH_3C_6H_4HgC(NO_2)_3$ с KCl осадка не образуется, так как соответствующий хлорид хорошо растворим в спирте. После удаления растворителя выделяют хлористую *о*-толилртуть, которую перекристаллизовывают из 50%-ного спирта; т. пл. 145—146°. Литературные данные [14]: т. пл. 145—146°.

Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с анизолом

$$C_6H_5OCH_3 + Hg[C(NO_2)_3]_2 \longrightarrow o(p)\text{-}CH_3OC_6H_4HgC(NO_2)_3 + HC(NO_2)_3.$$

5 *г* ртутной соли тринитрометана в 7 *мл* спирта нагревают до кипения с 2 *мл* анизола на водяной бане в течение 30 мин. После удаления спирта остается светло-желтое масло, которое полностью закристаллизовывается через 2—3 часа. Кристаллы промывают водой и сушат на воздухе. В результате реакции образуется смесь *о*- и *p*-тринитрометиланизилртути; изомеры разделяются перекристаллизацией из 50%-ного спирта, в котором *p*-изомер легко растворим. Температура плавления *о*-тринитрометиланизилртути после перекристаллизации из CCl_4 114° (с разложением); *p*-тринитрометиланизилртуть имела температуру плавления после перекристаллизации из CCl_4 101° (с разложением). Общий выход 41% от теорет. Найдено: С 20,68; 20,69; Н 1,36; 1,46; N 8,72; 8,83%. $C_8H_7O_7N_3Hg$. Вычислено: С 20,99; Н 1,69; N 9,18%.

Взаимодействие *о*- и *р*-тринитрометиланизилртути с хлористым калием

$$o(p)\text{-}CH_3OC_6H_4HgC(NO_2)_3 + KCl \longrightarrow o(p)\text{-}CH_3OC_6H_4HgCl + KC(NO_2)_3.$$

Реакцию *о*- и *р*-$CH_3OC_6H_4HgC(NO_2)_3$ с KCl проводят в таких же условиях как и с соответствующими производными толуола. В случае *р*-производного полученный хлорид имеет т. пл. 239° (из спирта); *о*-хлорид 174—175° (из 50% спирта). Литературные данные для хлористой *р*-аназилртути [15]: т. пл. 239°; хлористой *о*-анизилртути [16] т. пл. 174—175°.

Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с анилином

$$C_6H_5\text{—}NH_2 + Hg[C(NO_2)_3]_2 \longrightarrow C_6H_5NHHgC(NO_2)_3 + HC(NO_2)_3$$

К раствору 2,5 *г* анилина (0,027 *М*) в 10 *мл* спирта прибавляют раствор 5 *г* (0,01 *М*) ртутной соли тринитрометана в 15 *мл* спирта. Сразу же выпадает желтый осадок, который отфильтровывают и промывают водой, спиртом и эфиром (спиртом — для удаления тринитрометильной соли анилина) *. Продукт реакции при нагревании разлагается, не плавясь, при 117°; выход 2,6 *г* (59% от теорет.). Найдено: С 18,96; 19,00; Н 1,67; 1,76%. $C_7H_6O_6N_4Hg$. Вычислено: С 18,98; Н 1,36%.

Взаимодействие N-тринитрометилмеркуранилина с хлористым калием

$$C_6H_5NHHgC(NO_2)_3 + KCl \longrightarrow C_6H_5NHHgCl + KC(NO_2)_3.$$

0,3 *г* $C_6H_5NHHgC(NO_2)_3$ в 25 *мл* спирта нагревают до кипения и прибавляют спиртовый раствор 0,06 *г* KCl. Нагревание продолжают еще 30 мин., при этом образуется белый порошкообразный осадок. Полученный продукт идентичен по свойствам с N-хлормеркуранилином, описанным в литературе [17].

Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с N-диметиланилином

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + Hg[C(NO_2)_3]_2 \longrightarrow p\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4HgC(NO_2)_3 + HC(NO_2)_3$$

К раствору 5 *г* ртутной соли тринитрометана в 15 *мл* спирта прибавляют спиртовый раствор (1 : 1) 4,8 *г* диметиланилина. Сразу же выпадает желтый осадок, который отфильтровывают и тщательно промывают спиртом для удаления тринитрометильной соли диметиланилина. Продукт реакции *р*-тринитрометилмеркурдиметиланилин не растворяются в воде, спирте, эфире; хорошо растворяется в ацетоне. Вещество очищают высаживанием водой из ацетонового раствора; разлагается, не плавясь, при 110°. Продукт меркурирования неустойчив при хранении.

---

* Тринитрометильная соль анилина (в литературе не описана) легко получается при взаимодействии эквимолекулярных количеств тринитрометана и анилина в эфире. Соль представляет собой желтое кристаллическое вещество, нерастворимое в эфире, в холодной воде, хорошо растворимое в спирте; при 130° бурно разлагается.

Взаимодействие *p*-тринитрометилмеркурдиметиланилина с хлористым калием

$$(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}HgC(NO_2)_3 + KCl \longrightarrow (CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}HgCl + KC(NO_2)_3.$$

При обработке 0,4 *г* *p*-тринитрометилмеркурдиметиланилина в 10 *мл* ацетона водным раствором хлористого калия (0,07 *г*) выпадают белые кристаллы *p*-хлормеркурдиметиланилина, которые перекристаллизовывают из хлороформа; т. пл. 223—225° (с разложением). Литературные данные [15]: т. пл. 225° (с разложением).

Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с фураном

$$C_4H_4O + Hg[C(NO_2)_3]_2 \longrightarrow C_4H_3O{-}HgC(NO_2)_3 + HC(NO_2)_3.$$

К эфирному раствору 5 *г* ртутной соли тринитрометана прибавляют 3,7 *г* (шестикратный избыток) свежеперегнанного фурана. Через полчаса реакционную смесь, окрашенную в красноватый цвет, выливают в 30 *мл* воды. После испарения эфира и избытка фурана тринитрометилфурилртуть выделяется в виде густого масла, которое быстро закристаллизовывается. Кристаллы промывают водой, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из CCl_4; т. разл. 120°; выход 25% от теорет. Найдено: C 14,79; 14,71; H 0,85; 1,00; N 9,98; 10,03%. $C_5H_3O_7N_3Hg$. Вычислено: C 14,38; H 0,76; N 10,01%.

Взаимодействие тринитрометилфурилртути с хлористым калием

$$C_4H_3OHgC(NO_2)_3 + KCl \longrightarrow C_4H_3OHgCl + KC(NO_2)_3$$

К $C_4H_3OHgC(NO_2)_3$ в спирте прибавляют горячий спиртовый раствор эквимолекулярного количества KCl. Сразу же выпадает кристаллический осадок хлористой α-фурилртути, который после перекристаллизации из спирта имел т. пл. 151°. Литературные данные [18]: т. пл. 151°.

Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с тиофеном

$$C_4H_4S + Hg[C(NO_2)_3]_2 \longrightarrow C_4H_3S{-}HgC(NO_2)_3 + HC(NO_2)_3$$

Меркурирование тиофена ртутной солью тринитрометана проводят так же, как и меркурирование фурана. Тринитрометилтионилртуть после перекристаллизации из CCl_4 имела т. разл. 115°; выход 28% от теорет. Найдено: N 9,75; 9,87%. $C_5H_3O_6N_3HgS$. Вычислено: N 9,68%.

Взаимодействие ртутной соли тринитрометана с пирролом и N-метилпирролом

Взаимодействие эквимолекулярных количеств ртутной соли тринитрометана и пиррола (или N-метилпиррола) в спирте при —10° приводит к образованию желтого осадка, который необходимо быстро отделить от реакционной смеси, содержащей тринитрометан, так как при действии кислот продукт реакции осмоляется. Полученное вещество разлагается при 122° (для N-метилпиррола —117°), не растворяется в воде и в органических растворителях. Оба соединения дают реакцию Эрлиха.

ВЫВОДЫ

1. Ртутная соль тринитрометана является новым меркурирующим агентом соединений ароматического и гетероциклического рядов.

2. Ароматические и гетероциклические соединения меркурируются ртутной солью тринитрометана сравнительно легче, чем проходит меркурирование этих соединений другими солями ртути.

3. Тринитрометилмеркурарилы могут существовать в двух таутомерных формах

$$ArHgC(NO_3)_2 \rightleftarrows ArHgO{-}\underset{\downarrow \atop O}{N}{=}C(NO_2)_2$$

и в кристаллическом состоянии представляют собой истинные металлоорганические соединения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Макарова и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений ртути, Изд. АН СССР, М., 1945, стр. 27, 34.
2. H. Ley, H. Kissel, Ber. **32**, 1365 (1899).
3. A. Hantzsch, K. Voigt, Ber. **45**, 109 (1912).
4. H. Ley, Ber. **38**, 973 (1905).
5. С. С. Новиков, Т. И. Годовикова и В. А. Тартаковский, Докл. АН СССР **124**, 834 (1959).
6. A. Hantzsch, A. Rinckenberger, Ber. **32**, 628 (1899).
7. A. Dimroth, Ber. **35**, 2035 (1902).
8. Г. Фишер, Г. Орг, Химия пиррола, т. I, 93 (1937).
9. E. Dreher, R. Otto, Ann. **154**, 109 (1870).
10. R. Otto, J. prakt. Chem. (2), 1, 186 (1870).
11. A. Macbeth, D. Pratt, J. Chem. Soc. **1921**, 119, 354.
12. R. Otto, J. prakt. Chem. (2), **29**, 137 (1884).
13. А. Н. Несмеянов, Ber. **62**, 1014 (1929).
14. A. Michaelis, U. Genzken, Liebigs Ann. Chem. **242**, 180 (1887).
15. A. Michaelis, J. Rabinerson. Ber. **23**, 2344 (1890).
16. A. Michaelis, W. Geisler, Ber. **27**, 257 (1894).
17. P. Neogi, M. P. Chattergi, J. Indian Chem. Soc. 5, 228 (1928).
18. H. Gilman, G. F. Wright, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 3302 (1933).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

Я. Т. ЭЙДУС, К. В. ПУЗИЦКИЙ и Б. А. КАЗАНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 6. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НЕКОТОРЫХ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА $NiO - Al_2O_3$ — СИЛИКАГЕЛЬ В РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

В предыдущем сообщении [1] было показано, что добавка окиси алюминия оказывает активирующее действие на катализатор NiO — силикагель (КСК) в реакции полимеризации этилена при 300° и атмосферном давлении. В настоящей работе приведены данные, полученные при изучении влияния добавок некоторых окислов металлов на активность катализатора $NiO - Al_2O_3$ — силикагель (КСК) в той же реакции. Исследовалось влияние добавок окислов Cu, Ag, Mg, Zn, Ca, Ba, Th и Mn, которые вводились путем обработки силикагеля водным раствором соответствующей азотнокислой соли при его кипячении. В остальном ход приготовления пропиточного катализатора из формиата никеля оставался прежним [1]. Таким образом, силикагель подвергался троекратной обработке растворами азотнокислых солей, причем после каждой обработки удалялись нитрат-ионы и производилась сушка силикагеля при 120°. Как правило, обработка силикагеля производилась в указанной ниже последовательности: сначала раствором соли добавляемого металла, затем — соли алюминия и лишь после этого — соли никеля.

Опыты полимеризации этилена, продолжительностью 5 час. каждый, проводились при температуре 300° и длительности контактирования 5—6 сек. Длина слоя контактов составляла 5—7 *см*. Аппаратура и порядок проведения опытов оставались прежними [2].

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1 и 2. Для сравнения в табл. 3 приведены данные опытов с соответствующими катализаторами, не содержавшими помимо Al_2O_3 никаких добавок окислов металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окись меди. Исследовались контакты 188 и 199 (табл. 1), причем при получении первого обработка силикагеля раствором азотнокислого алюминия предшествовала обработке раствором азотнокислой меди. Контакту 188 соответствует не содержащий меди контакт 184 (табл. 3), а контакту 199 — контакт 169 (табл. 3). Полученные результаты показывают, что добавка окиси меди к контакту $NiO - Al_2O_3$ — силикагель, почти не снижая общей активности контакта, значительно повышает селективность его действия, что выражается в повышении выхода димера от прореагировавшего этилена с 60—70 до 70—80%. Однако регенерируемость катализатора несколько снижается.

Окись серебра. Сопоставление работы контактов 182 (табл. 1) и 174 (табл. 3) показывает, что добавка окиси серебра вызывает снижение активности и стойкости контакта, лишает его способности регенерироваться путем обработки струей воздуха при нагревании, но повышает селективность контакта.

Таблица 1

Номер контакта	Концентрация раствора нитрата добавляемого металла	Номер опыта	Количество прореагировавшего этилена в %	Выход бутилена			Выход высших углеводородов в %	
				от пропущенного этилена в %	от прореагировавшего этилена в %	в г/л катализатора в час	от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена
188*	Насыщенный раствор $Cu(NO_3)_2$	1—3	41,4—22,3	29,5—15,3	71,2—68,4	260—120	5,3—2,6	13,0—11,6
188	„ „ „	4**—5	20,8—7,3	16,1—3,6	66,6—50,0	120—40	1,9—0,7	9,3—9,3
199	„ „ „	1—3	35,3—15,2	28,4—9,7	80,5—63,6	227—75	4,4—1,8	13,8—11,8
199	„ „ „	4**	13,8	11,9	81,5	90	0,7	5,2
182*	0,1%-ный раствор $AgNO_3$	1—2	33,7—11,2	26,0—9,0	77,0—80,0	212—76	4,8—1,3	14,2—11,2
182	„ „ „	3	0,0	0,0	0,0	0	0,0	0,0
221	0,1%-ный раствор $Mg(NO_3)_2$	1—2	31,8—19,3	23,6—11,6	74,2—60,6	230—100	4,3—2,0	13,4—10,0
221	„ „ „	3**	13,3	6,0	45,0	45	1,5	11,1
222	„ „ „	1—2	45,0—23,5	34,0—16,4	75,5—70,0	257—125	4,4—2,5	9,8—11,6
222	„ „ „	3	2,7	0,0	0,0	0	0,0	0,0
222	„ „ „	4**	9,9	0,0	0,0	0	0	0
194	0,1%-ный раствор $Zn(NO_3)_2$	1—2	37,2—10,7	28,4—8,0	76,2—80,0	280—95	3,6—1,7	9,7—16,7
198	„ „ „	1—2	31,9—9,0	26,2—7,6	84,7—82,5	220—66	3,3—1,3	10,7—13,9
198	„ „ „	3**	19,2	18,5	78,2	121	3,1	16,2

* Обработка силикагеля раствором азотнокислотного алюминия была первой.
** Контакт перед этим опытом регенерировался в токе воздуха при 450° в течение 5 час.

Таблица 2

Номер контакта	Концентрация раствора нитрата добавляемого металла в %	Номер опыта	Количество прореагировавшего этилена в %	Выход бутилена			Выход высших углеводородов %	
				от пропущенного этилена в %	от прореагировавшего этилена в %	в г/л катализатора в час	от пропущенного этилена	от прореагировавшего этилена
218	0,1%-ный $Ca(NO_3)_2$	1—2	31,2—18,1	22,1—12,5	70,7—69,3	209—104	3,8—2,0	12,3—11,1
219	» »	1—2	30,1—16,4	21,2—11,4	70,3—69,2	190—90	3,8—1,4	12,3— 8,7
219	» »	3*	9,3	5,5	60,0	50	1,2	13,3
220	» »	1—2	35,0—10,0	24,0— 7,7	68,0—77,0	182—63	5,1—1,7	14,6—16,7
220	» »	3*	11,5	6,7	59,0	53	1,4	12,4
197	0,1%-ный $Ba(NO_3)_2$	1—2	24,9—5,3	19,4— 5,3	78,1—80,0	160—50	3,3—1,2	12,2—20,0
197	» »	3*	7,6	6,5	78,5	47	1,4	18,6
185**	0,1%-ный $Th(NO_3)_4$	1	12,5	8,6	69,1	76	2,2	15,2
186	» »	1—2	37,7—22,0	30,0—13,7	79,5—62,2	238—109	4,9—2,8	13,0—12,7
186	» »	3*	19,5	14,3	73,5	121	2,6	13,5
187***	» »	1—2	35,0—21,5	24,4—17,2	66,6—54,5	188—152	3,6—1,9	10,6— 8,8
189***	0,05%-ный $Th(NO_3)_4$	1—2	35,7—15,0	23,4—12,0	64,4—80,0	180—100	5,4—2,0	23,3—13,5
204	0,2%-ный $Mn(NO_3)_2$	1—4	31,6—17,9	29,9—14,6	79,0—81,5	217—118	3,8—2,1	12,2—11,5
204	» »	5*	16,2	14,0	86,0	119	2,1	13,0
204	» »	6*	9,9	7,2	73,0	62	1,3	13,0
205	» »	1—3	40,0—21,0	25,2—15,3	63,0—73,0	207—118	4,4—2,9	11,0—13,7

* Контакт перед этим опытом регенерировался в токе воздуха при 450° в течение 5 час.
** В контакте Al_2O_3 заменена на ThO_2.
*** Обработка силикагеля раствором азотнокислого алюминия была первой.
**** Обработка силикагеля солью алюминия и тория происходила одновременно их совместным раствором.

Таблица 3

Номер		Количество прореагировавшего этилена в %	Выход бутилена			Выход высших углеводородов	
контакта	опыта		от пропущенного этилена в %	от прореагировавшего этилена в %	в г/л катализатора в час.	от пропущенного этилена в %	от прореагировавшего этилена в %
184	1—2	50,3—24,7	30,7—17,6	61,1—71,4	220—150	6,6—4,0	13,2—15,8
184	3—4	19,2—19,0	14,9—11,8	77,4—62,0	110—90	3,5—2,4	17,4—15,5
184	5*	24,8	15,6	62,8	110	4,0	16,0
169	1—2	47,0—22,3	27,5—14,4	58,5—65,0	207—113	5,4—3,5	12,5—15,8
174	1—2	53,8—26,0	30,3—21,2	57,0—81,8	240—170	8,7—3,6	16,2—13,8
174	3*—4	26,7— 8,4	24,0— 6,6	90,0—79,0	177—51	3,0—2,1	11,2—25,5
195	1—2	53,0—33,5	33,3—22,7	63,0—67,7	280—200	10,2—5,3	19,7—16,0
195	3—4	28,3—20,3	17,6—11,2	62,2—55,1	140—80	4,5—2,3	16,2—11,6

* Контакт перед этим опытом регенерировался в токе воздуха при 450° в течени 5 час.

Окись магния. Изучение данных о работе контактов 221 и 222 одного приготовления (табл. 1) в сопоставлении с показателями работы контакта 195 (табл. 3) выявило, что добавка окиси магния приводит к резкому снижению каталитической стойкости контакта NiO—Al_2O_3 — силикагель, утере им способности регенерации под воздействием тока воздуха при нагревании. Избирательность действия контакта несколько повышается до регенерации и резко падает после первой обработки его воздухом при 450°.

Окись цинка. Сравнение данных о работе контактов 194 и 198 (табл. 1), не отличавшихся друг от друга по методу их приготовления, с одной стороны, и результат работы контакта 184 (табл. 3), с другой, показало, что добавка к носителю окиси цинка вызывает сильное повышение селективности контакта NiO—Al_2O_3 — силикагель, почти не отражаясь на степени активности последнего. Так, если с контактом 184, не содержавшим окиси цинка, получалось 30,7—17,6% димера от пропущенного и 61,1—71,4% от прореагировавшего этилена, то на контакте 194, содержавшем окись цинка, выход димера был равен соответственно 28,4—8,0 и 76,2—80,0%. Такой же контакт 198 характеризовался выходом димера 84,7—82,5% от прореагировавшего этилена, причем он в значительной степени регенерировался с охранением избирательности действия. Интересно отметить, что замена в контакте NiO—Al_2O_3 — силикагель окиси алюминия на окись цинка приводит к полной потере активности в отношении реакции полимеризации.

Окись кальция. Из характеристики работы контактов 218, 219 и 220 одного и того же приготовления (табл. 2), сопоставленной с данными о работе контакта 195 (табл. 3), следует, что добавка к носителю окиси кальция вызывает значительное падение активности и каталитической стойкости контакта. Последний теряет способность регенерироваться в струе воздуха при нагревании. Добавка окиси кальция также несколько повышает селективность в отношении димеризации, однако эта селективность исчезает после обработки контакта воздухом при 450°.

Окись бария. Из сравнения работы контактов 197 (табл. 2) и 184 (табл. 3) видно, что добавка окиси бария резко снижает активность и каталитическую стойкость контакта NiO—Al_2O_3 — силикагель и лишает его способности регенерироваться воздухом при нагревании. Вместе с тем добавка окиси бария значительно повышает селективность действия в отношении димеризации этилена.

Двуокись тория. Из сопоставления контактов 185, 186, 187 и 189 (табл. 2), с одной стороны, и контакта 184 (табл. 3), с другой, следует, что двуокись тория не может заменять окись алюминия в контакте NiO — силикагель. Добавка окиси тория к контакту NiO—Al_2O_3 — силикагель

оказывает слабое дезактивирующее действие, которое зависит от порядка внесения в катализатор окислов тория и алюминия.

Закись марганца. Изучение работы контактов 204 и 205 одного приготовления (табл. 2) и контакта 184 (табл. 3) показало, что добавка закиси марганца значительно повышает стойкость и селективность контакта NiO—Al_2O_3 — силикагель, почти без уменьшения его активности, но совершенно лишает его способности регенерироваться при нагревании в струе воздуха.

Из результатов, полученных в предыдущей работе [1] при исследовании активирующего действия Al_2O_3 на катализатор NiO — силикагель (КСК) и разных окислов на катализатор NiO—Al_2O_3 — силикагель в настоящей работе, выявляется некоторое сходство в поведении силикагеля, окиси алюминия (алюмогеля) и системы из силикагеля и окиси алюминия в качестве катализаторов разных реакций, с одной стороны, и как носителей NiO-катализаторов полимеризации этилена, с другой. Известно, что системы из силикагеля и алюмогеля (алюмосилакты) каталитически активны в реакциях крекинга [3—5], полимеризации [6—7], алкилирования [8, 9], изомеризации [10] и др., в то время как силикагель и окись алюминия (алюмогель), взятые в отдельности, мало или вовсе неактивны. Показано во многих случаях, что активность первой обязана не изменению удельной поверхности или пористости контакта [4, 11, 12], а появлению новой фазы — гидроалюмосиликата, близкого к монтмориллониту, которая получается из составных частей в свежеприготовленном состоянии. Наибольшая активность соответствует образованию $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ [13].

По-видимому, алюмосиликатный носитель NiO — катализатора полимеризации может быть только условно рассматриваем как носитель, так как его природа весьма существенным образом влияет на активность контакта. В соответствии с этим гидроалюмосиликат следует рассматривать как активную часть контакта наряду с никелем. Действительно, алюмосиликат является активным катализатором полимеризации бутиленов и пропилена [6, 7, 14]. Однако этилен в его присутствии не полимеризуется, и лишь введение окиси никеля придает этому контакту активность и в отношении полимеризации этилена, но в малой степени, т. е. больше всего в отношении димеризации. Как известно, процесс, возбужденный алюмосиликатами, является одним из проявлений кислотного катализа [6], поскольку эти вещества, согласно Вернадскому [15], являются сильными кислотами, в отличие от гидроокиси алюминия $Al(OH)_3$ и кремневой кислоты $Si(OH)_4$, являющихся слабыми кислотами. Алюминий и кремний могут взаимно заменяться в комплексах $(AlO_4)^{5-}$ и $(SiO_4)^{4-}$, имеющих вид кислородных тетраэдров с Al или Si в середине. Ион алюминия очень часто обладает координационным числом четыре, вследствие чего на каждый ион алюминия, связанный с четырьмя атомами кислорода, с которыми в свою очередь связаны по одному атому кремния, требуется ион водорода или эквивалентного ему металла, чтобы привести систему в насыщенное состояние [16, 17]. С этим хорошо согласуется наблюденная рядом исследователей дезактивация алюмосиликатных катализаторов при обезвоживании [18, 19], а также при добавке щелочи [6, 20]. Дезактивация катионами щелочных и щелочноземельных металлов сводится к замещению ионов водорода катионами указанных металлов. Аналогичное действие оказывают и органические основания: пиридин, хинолин и др. С другой стороны, в соответствии с этим можно активировать алюмосиликаты обработкой кислотами.

Изучение влияния добавок окислов разных металлов на активность катализатора полимеризации этилена показало, что некоторые добавки (например окислы Ag, Ca. Ba) резко снижают активность, а другие (окислы Cu, Zn, Mn, Mg, Th) почти не оказывают на нее влияния.

В этом отношении наши данные хорошо совпадат с результатами опытов Битепаж [20], в которых сравнивалась каталитическая активность алюмосиликатов, пропитанных растворами солей, в реакции крекинга. В этих опытах активность катализатора в зависимеости от применявшихся для пропитки солей уменьшалась в следующем порядке: соли Th, Al, Mg, Zn, Ba.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалось влияние добавки окислов меди, серебра, цинка, магния, кальция, бария, тория и марганца на контакт NiO—Al_2O_3 — силикагель (КСК).

2. Добавка окислов серебра, кальция и бария резко снижает активность контакта, а добавка окислов меди, цинка, марганца и магния почти не влияет на активность. Двуокись тория снижает активность в слабой степени.

3. Добавка окислов меди, серебра, цинка, бария и марганца в значительной степени повышает избирательность действия катализатора в отношении реакции димеризации этилена. В меньшей степени такое же действие оказывают добавки окислов кальция и магния.

4. Каталитическая стабильность контакта резко снижается при добавке окислов магния и бария и заметно снижается при добавке окислов серебра и кальция. Стабильность повышается при добавке окиси марганца.

5. Регенерируемость контакта снижается при добавке окислов меди и цинка и полностью исчезает при наличии в катализаторе окислов серебра, магния, кальция и бария. После обработки воздухом при 450° селективность теряется у катализаторов с добавкой окислов серебра, магния и кальция и сохраняется у катализатора с добавкой окиси марганца.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академия наук СССР

Получено
21.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 115.
2. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 111.
3. В. М. Грязнов, В. В. Коробов и А. В. Фрост, Докл. АН СССР **48**, 360 (1945).
4. К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 2, 39 (1946); Докл. АН СССР **35**, 509 (1947).
5. А. В. Агафонов, Алюмосиликатные катализаторы, Гостоптехиздат, 1951.
6. Б. А. Казанский и М. И. Розенгарт, Ж. общ. химии **13**, 304 (1943).
7. F. H. Gayer, Industr. and Engng. Chem. **25**, 1122 (1933).
8. К. П. Лавровский и А. А. Михновская, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., № 11, 1589 (1946).
9. Ю. Г. Мамедалиев, Реакция алкилирования в производстве авиационных топлив, Азнефтьиздат, 1945.
10. А. В. Фрост, Ж. физ. химии **14**, 1313 (1940); Е. К. Серебрякова, Д. М. Рудковский и А. В. Фрост, Докл. АН СССР **13**, 359 (1936).
11. М. А. Романчук, В. И. Саввушкина и А. В. Фрост, Вестн. МГУ, № 12, 121 (1947).
12. К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 11, 133 (1948).
13. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков и Н. Г. Зырин, Вестн. МГУ, № 6, 91 (1948); Докл. АН СССР **76**, 1109 (1950).
14. Я. Т. Эйдус и И. В. Гусева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2195.
15. В. И. Вернадский, Очерки геохимии, Гостоптехиздат, 1934; В. И. Вернадский и С. И. Курбатов, Земные силикаты, алюмисиликаты и их аналоги, ОНТИ, 1937.
16. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
17. Ch. L. Thomas, Industr. and Engng. Chem. **41**, 2564 (1949).
18. A. Grenall, Industr. and Engng. Chem. **41**, 1485 (1949).
19. R. S. Hansford, Industr. and Engng. Chem. **39**, 849 (1947).
20. Ю. А. Битепаж, Ж. общ. химии **17**, 199 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

А. Д. ПЕТРОВ и В. М. ВДОВИН

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИИ АЛКИЛ(АЛКЕНИЛ)ДИХЛОРСИЛАНОВ

Алкил(алкенил)дихлорсиланы широко используются в реакциях присоединения к разнообразным непредельным соединениям [1—5]

$$\equiv SiH + HR'C{=}CR''H \rightarrow \equiv SiCR'H{-}CR'H_2,$$

а также в реакциях обмена водорода у кремния на радикал [6—8]

$$\equiv SiH + RX \rightarrow \equiv SiR + HX$$

(где RX — например CH_4; C_2H_6; $CH_2{=}CHCl$; C_6H_6; $CH_3C_6H_5$ и др.). Естественно, что представляется интересным изучение возможностей использования в указанных и иных реакциях алкил(алкенил)хлорсиланов, т. е. соединений типа $RSiClH_2$. Между тем синтез этих последних, и, в частности, реакцией диспропорционирования, легко доступных $RSiCl_2H$ еще очень мало исследован. В недавней работе Долгова, Воронкова и Борисова [9] впервые была установлена возможность получения соединений типа $RSiClH_2$, где R—CH_3 и C_2H_5, диспропорционированием соответствующих алкилдихлорсиланов при помощи $AlCl_3$. Имеются также патентные указания [10—11] на возможность подобного диспропорционирования при помощи некоторых азотсодержащих соединений, в частности, динитрилов дикарбоновых кислот.

Настоящее исследование посвящено изучению реакции диспропорционирования алкил(и алкенил)дихлорсиланов с целью получения алкил(и алкенил)монохлорсиланов. После не давшего положительных результатов опробования ряда возможных катализаторов (в том числе динитрила фталевой кислоты, хинолина и триэтиламина) мы сосредоточили свое внимание на исследовании катализаторов: динитрила адипиновой кислоты и пиридина (последний в литературе как возможный катализатор реакции диспропорционирования еще не указывался.). Превращение неизменно проходило по схеме (1)

$$2\,RSiCl_2H \rightarrow RSiClH_2 + RSiCl_3, \qquad (1)$$

где $R{=}C_2H_5$; n-C_3H_7; i-C_3H_7; $CH_2CH{=}CH_2$; i-C_4H_9 и $CH_2C(CH_3){=}CH_2$,

а продуктов дальнейшего диспропорционирования, образующихся по возможной схеме (II)

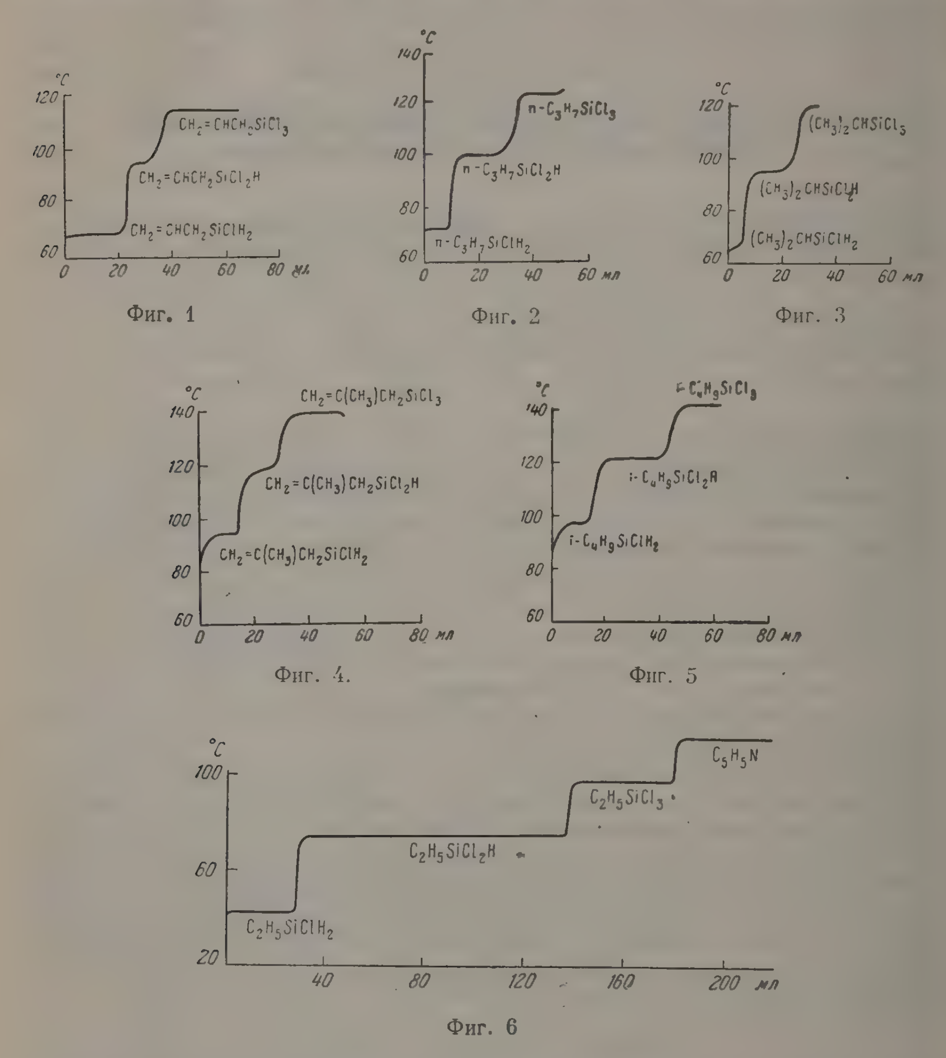
$$2\,RSiClH_2 \rightarrow RSiCl_2H + RSiH_3, \qquad (2)$$

обнаружено не было.

Результаты опытов по выходам соединений типа $RSiClH_2$ при различных катализаторах и различном количестве $RSiCl_2H$, взятом в реакцию, представлены в табл. 1 и на фиг. 1—6. Свойства впервые синтезированных алкил(алкенил)хлорсиланов представлены в табл. 2. Пиридин оказался сходным с адиподинитрилом по каталитическому действию в

отношении аллилдихлорсилана, а в отношении этилдихлорсилана был даже более эффективен (опыты 5, 10, 11 табл. 1).

Нами было установлено, что для форсирования реакции необходимы значительные количества катализатора. Так, в опытах 1—4 (табл. 1) показано, что оптимальным количеством адиподинитрила при диспропорционировании аллилдихлорсилана следует считать 60—70 мол.% катализатора (выход $RSiClH_2$ и $RSiCl_3$ 70—80% *), тогда как в случае



Фиг. 1 Фиг. 2 Фиг. 3

Фиг. 4. Фиг. 5

Фиг. 6

~2 мол.% этого катализатора выход составил только 10—12%. Для 15 и 30 мол.% адиподинитрила количество превращенного вещества занимало среднее положение.

В опытах с $CH_2{=}CHCH_2SiCl_2H$ выходы аллилтрихлорсилана несколько ниже, чем выходы аллилхлорсилана; во всех других случаях наблюдается обратное явление (см. табл. 1). Выходы $RSiClH_2$ и $RSiCl_3$ в расчете на использованные $RSiCl_2H$ составляли 70—99%. Исключение составляют опыты 1,11, в которых низкий выход продуктов конверсии, очевидно, объясняется малыми количествами полученных продуктов и

---

* Считая на взятый для реакции $RSiCl_2H$.

Таблица 1

Номер опыта	Исходное вещество	Вес реагента в г/М	Катализатор	Вес катализатора в г/М	Время реакции в часах	Температура* в парах конденсата в °С	Вес конденсата в г	Количество не вступившего в реакцию $RSiCl_2H$ в г/М	Выход $RSiClH_2$			Выход $RSiCl_3$		
									в г/М	в % на взятый $RSiCl_2H$	в % на использованный $RSiCl_2H$	в г/М	в % на взятый $RSiCl_2H$	в % на использованный $RSiCl_2H$
1	Аллилдихлорсилан $CH_2{=}CHCH_2SiCl_2H$	78,0/0,55	Адиподинитрил	1,0/0,01	8,5	87—92	72	60,5/0,43	3/0,028	10	47	6/0,034	12	57
2	То же	70,5/0,50	То же	8,1/0,075	8,0	75—80	68,5	35,0/0,25	12,9/0,124	50	99	20,3/0,115	46	92
3	» »	70,5/0,50	» »	16,0/0,15	8,0	72—80	68,8	32,5/0,23	13,8/0,130	52	96	20,5/0,117	47	87
4	» »	72,5/0,51	» »	35,0/0,32	8,0	70—75	68,5	15,3/0,11	20,7/0,195	77	97	31,5/0,180	71	90
5	» »	35,2/0,25	Пиридин	11,8/0,15	8,0	80—90	**	19,0/0,135	6,0/0,057	46	98			
6	Пропилдихлорсилан $CH_3CH_2CH_2SiCl_2H$	55,0/0,38	Адиподинитрил	27,0/0,25	6,5	81—88	51	25,9/0,18	8,5/0,079	42	79	16,8/0,095	50	95
7	Изопропилдихлорсилан $(CH_3)_2CHSiCl_2H$	40/0,28	То же	20,0/0,185	10,0	85—90	26	15,8/0,11	2/0,019	13	22	7,9/0,045	32	53
8	Металлилдихлорсилан $CH_2{=}(CH_3)CCH_2SiCl_2H$	51,0/0,33	» »	25,0/0,24	5,0	93—98	48	12,3/0,08	9,6/0,080	49	64	23,5/0,124	75	99
9	Изобутилдихлорсилан $(CH_3)_2CHCH_2SiCl_2H$	74/0,47	» »	30,0/0,28	5,25	98—108	70,3	26,8/0,17	11,1/0,09	38	60	27,3/0,142	60	95
10	Этилдихлорсилан $C_2H_5SiCl_2H$	210/1,63	Пиридин	90/1,14	35,5	65—70	**	119/0,92	85/0,26	32	71	47/0,29	36	82
11	То же	85/0,66	То же	20/0,25	5,25	65—70	**	58/0,45	3,2/0,034	10	32	5,2/0,032	10	30
12	» »	200/1,55	Адиподинитрил	96/0,89	7,5	70—73		170/1,32	6,6/0,07	4	61	13,5/0,08	5	69
13	Метилдихлорсилан CH_3SiCl_2H	68/0,59	То же	39,5/0,36	8,5	40—41	Полностью возвращен исходный продукт							

* Температура, которая устанавливалась в парах конденсата через 1 час и которая поддерживалась в оставшееся время опыта.

** Вес конденсата определить не удалось вследствие близости температуры кипения продуктов реакции и пиридина.

Таблица 2

Свойство алкил (и алкенил) хлорсиланов

Номер вещества	Наименование и формула вещества	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*		Найдено в %				Вычислено в %			
					найдено	вычислено**	C	H	Si	Cl	C	H	Si	Cl
I*	Аллилхлорсилан $CH_2{=}CHCH_2SiClH_2$	68,2 (745)	1,4290	0,9193	29,89	30,14	33,81 33,89	6,73 6,62	25,98 25,78	32,53 32,56	33,79	6,63	26,31	33,25
II*	н. Пропилхлорсилан $CH_3CH_2CH_2SiClH_2$	73,0 (750)	1,4096	0,8901	30,21	30,43	33,29 32,98	8,36 8,37	25,85 25,52	32,08 32,19	33,16	8,35	25,82	32,63
III*	изо-Пропилхлорсилан $(CH_3)_2CHSiClH_2$	67—68 (740)	1,4040	0,8734	30,43	30,43			24,96 21,81	32,97 33,09			25,82	32,63
IV*	Металлилхлорсилан $CH_2{=}(CH_3)CCH_2SiClH_2$	93,5—94,0 (746)	1,4381	0,9176	34,51	34,64	39,80 39,52	7,88 7,64	22,47 22,66	29,46 29,40	39,82	7,51	23,25	29,39
V*	изо-Бутилхлорсилан $(CH_3)_2CHCH_2SiClH_2$	96,5—97 (751)	1,4166	0,8935	34,49	34,98			21,33 21,00	28,50 28,73			22,87	28,90
VI***	Этилхлорсилан $C_2H_5SiClH_2$	42 (749)	1,3960	0,8887	25,57	25,68								

* Вещества, полученные впервые.
** Вычислено при помощи групповых рефракций, предложенных Мироновым и Никишиным [17].
*** Вещество, полученное по другой методике [9], имело свойства: т. кип. 43° (751 *мм*); n_D^{20} 1,3975; d_4^{20} 0,9013; найдено *MR* 25,31, вычислено *MR* 25,72.

значит большими относительными потерями продуктов. В опыте 7 [с $(CH_3)_2CHSiCl_2H$] наблюдалось значительное газообразование и появление легкокипящих жидкостей неустановленного состава, что не имело места в других опытах.

В процессе изучения реакции (1) мы обнаружили, что строение радикала в $RSiCl_2H$ существенно влияет на скорость протекания реакции. Так, при диспропорционировании $RSiCl_2H$, где R—$(CH_3)_2CH$[A]; $CH_3CH_2CH_2$[B]; $CH_2{=}CHCH_2$[C], в присутствии 60—70 мол.% адиподинитрила конверсия $RSiCl_2H$ резко снижается в последовательности [C]>[B]>[A] (опыты 1, 6, 7 табл. 1).

Из кривых разгонок указанных опытов (фиг. 1, 2, 3) отчетливо видно, что относительное количество непрореагировавшего $RSiCl_2H$ возрастает в ряду [C] < [B] < [A]. В случае [C] бо́льшая скорость протекания реакции подтверждалась большей скоростью понижения температуры в парах конденсата. Следует отметить, что указанные $RSiCl_2H$ имеют близкую температуру кипения, и различная активность их в этой реакции не может быть объяснена различной температурой протекания реакции.

В аналогичных условиях из двух структурно подобных соединений

$$CH_2{=}(CH_3)CCH_2SiCl_2H \text{ и } CH_3{-}(CH_3)CHCH_2SiCl_2H$$

последнее соединение превращалось также менее активно (опыты 8, 9 табл. 1 и фиг. 4, 5).

Из табл. 1 видно, что с уменьшением радикала до этильного (опыт 12), в $RSiCl_2H$ указанная реакция резко затормаживается, а в случае $R{=}CH_3$ она вообще не имела места, хотя количество катализатора (60—70 мол. %) было взято то же, что и в случае высших алкилдихлорсиланов. Такое падение конверсии с уменьшением размера радикала более вероятно объяснить природой радикала, связанного с кремнением, и специфическим действием катализатора, чем простым понижением температуры реакции. Интересно отметить, что Долгов, Воронков и Борисов [9], проводившие реакцию (1) с $C_2H_5SiCl_2H$ и n-$C_4H_9SiCl_2H$ над $AlCl_3$, установили что в случае этилдихлорсилана конверсия в несколько раз выше, чем для более высококипящего n-$C_4H_9SiCl_2H$. Вероятно, причиной этих противоположных результатов является различный характер катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные алкил (и алкенил) дихлорсиланы были приготовлены известными методами [12—15] и тщательно разгонялись на колонках в 20—30 теоретических тарелок; аллилдихлорсилан, охарактеризованный в литературе [12]; т. кип. 97° и d_{27}^{27} 1,086, полученный нами, имел следующие свойства: т. кип. 95,2° (740 *мм*); n_D^{20} 1,4393; d_4^{20} 1,0931. Использованные в качестве катализаторов заводские адиподинитрил, триэтиламин и другие вещества тщательно высушивались и перегонялись. В целях сокращения описания результатов опытов последние сведены в табл. 1. Ниже мы описываем только два характерных опыта.

Опыт 4. 72,5 *г* аллилдихлорсилана и 35 *г* адиподинитрила загружали в куб ректификационной колонки мощностью 20 теоретических тарелок с нихромовой насадкой. Колонка сообщалась с атмосферой через последовательно соединенные хлорвиниловым шлангом приемник, змеевиковую ловушку на —70° и склянку Тищенко с толуолом. Содержимое куба нагревали до кипения, причем двухслойная жидкость превратилась в однородную, и первые 30—40 мин. выделялся газ со скоростью 1 пузырек в 1—2 сек. По истечении этого времени температура установилась на уровне 69°, а газовыделение резко снизилось. Затем начали отбор конденсата с такой скоростью, чтобы колебания температуры в парах конденсата не выходили из интервала 70—75°. Через 7 час. 15 мин. температура уже не опускалась ниже 75°

при закрытом кране в течение 40 мин. работы колонки, после чего оставшиеся продукты реакции быстро отгонялись до 119°. Значительных количеств жидкости в ловушке не обнаружено. Вес конденсата составил 66 *г*. Из темного кубового остатка при разгонке из колбы Кляйзена получено еще 2,5 *г* аллилтрихлорсилана (n_D^{20} 1,4453; d_4^{20} 1,2230) и 29,5—*г* адиподинитрила с т. кип. 129—134° (3 *мм*). Остаток 4,5 *г*—темная смола, затвердевшая при охлаждении. Конденсат объединяли и разгоняли на колонке 20 теоретических тарелок. Получен $C_3H_5SiClH_2$ (см. табл. 1), $C_3H_5SiCl_2H$, частично возвращенный из реакции, и $C_3H_5SiCl_3$ с т. кип. 116,0—116,6°; n_D^{20} 1,4450, d_4^{20} 1,2226. Литературные данные для аллилтрихлорсилана [12]: т. кип. 117,5°; d_{27}^{27} 1,211. Это же вещество, специально приготовленное нами по методике [12] и тщательно разогнанное на колонке, имело следующие свойства: т. кип. 116,5—116,7° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4447; d_4^{20} 1,2224; кубовый остаток, бесцветный, весил 3,8 *г*, имел свойства: n_D^{20} 1,4460; d_4^{20}1,2231,т.е. являлся также $C_3H_5SiCl_3$. Кривая разгонки изображена на фиг. 1

Опыт 10. Реакцию проводили в приборе, отличающемся от описанного в опыте 4 тем, что колонка с нихромовой насадкой была заменена стеклянным дефлегматором с елочной насадкой длиной 400 *мм* и диаметром 20 *мм*. Для реакции было взято 210 *г* этилдихлорсилана и 90 *г* пиридина. При сливании реагенты образовали белый осадок, частично растворяющийся в процессе кипячения. Нагревание продолжалось 34 час. 30 мин. с 4 перерывами на ночь. За это время было отобрано 57 *г* фракции с т. кип. 65—70°, затем кран открыли и быстро перегнали оставшиеся продукты до 116,5°. Остаток 10 *г* твердого серого вещества. В ловушке собрано ~15 *мл* конденсата с температурой кипения выше комнатной. Фракцию 65—70° и конденсат из ловушки объединяли и разгоняли на колонке в 20 теоретических тарелок. После отделения этилхлорсилана (см. табл. 2) остаток объединили с отгоном 70—116,5° и продолжали разгонку, выделяя $C_2H_5SiCl_2H$ и $C_2H_5SiCl_3$ с т. кип. 97—97,6° (740); n_D^{20} 1,4258 и d_4^{20} 1,2415. Кроме того, выделено 78,9 *г* неизменившегося пиридина с т. кип. 114—116,2°. Кривая разгонки изображена на фиг. 6.

Аналогично опытам 4 и 10 проводились опыты 1—3, 5—9 и 10—13. При этом выходы продуктов диспропорционирования, приведенные в табл. 2, определялись с учетом переходных фракций и кубковых остатков вторичной разгонки.

В опыте 6 (фиг. 2) был получен н.пропилтрихлорсилан с т. кип. 121,5—123,5° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4301; d_4^{20} 1,870. Литературные данные [14]: т. кип. 122,2° (740 *мм*); n_D^{20} 1,4290 ;d_4^{20} 1,1851. В опыте 7 (фиг. 3), очевидно, выделен изопропилтрихлорсилан с т. кип. 118,5—121° (740 *мм*); n_D^{20} 1,4315. Литературные данные [14]: т. кип. 120,3° (748 *мм*); n_D^{20} 1,4319. В опыте 8 (фиг. 4) выделен металлилтрихлорсилан с т. кип. 139,5° (746 *мм*); n_D^{20} 1,4540; d_4^{20} 1,1980. Литературные данные [15]: т. кип. 139° (743 *мм*); n_D^{20} 1,4533; d_4^{20} 1,1990. В опыте 9 (фиг. 5) получен изобутилтрихлорсилан с т. кип. 140,5—143° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4370. Литературные данные [4]; т. кип. 139,5° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4358.

С целью исследования строения полученных соединений были сняты их спектры КРС.

Спектры КРС ($\Delta\nu$) в $см^{-1}$ *

$H_2ClSi—CH_2—CH_2—CH_3$: 148 (2 р), 169 (0), 253 (1 ш), 358(2), 431(1 ш), 511 (8 ш), 556(1), 601(0), 692(3 ш), 747, (2 ш), 810(1 ш), 895(1 ш. дв.), 954(4 ш), 1016(0), 1037(3), 1075(1), 1108(1), 1206(3), 1301(1 ш), 1351(0 ш), 1454(4 ш), 2181(10 ш), 2874(10), 2911(2), 2936(4), 2967(3).

* Сняты на приборе ИСП-51 со средней камерой. Интенсивности приведены в 10-бальной визуальной шкале.

$HCl_2Si—CH_2—CH_2—CH_3$: 150(2), 174(3), 186(2), 209(0), 244(1), 273(3), 295 (1 ш), 351(2), 401(2), 455(0 ш), 498(9 ш), 515(2), 556(2 ш), 568(2 ш), 649(0 ш), 690(1 ш), 719(0 ш), 747(1 ш), 809(2 ш), 846(1 ш), 884(2 ш дв.), 979(0), 1019(1), 1038(2 р), 1073(1 ш), 1106(0 ш), 1174(0), 1210(2 р), 1243(1), 1300(1 оч. ш), 1344(1), 1399(2 ш), 1454(4 ш), 2213(10 оч. ш), 2875(10 ш), 2915(1), 2937(3), 2966(2).

$Cl_3Si—CH_2—CH_2—CH_3$: 170(3 ш), 208(3 р), 224 (1 ш), 284 (1), 336(8), 385 (1 ш), 425(0), 455(5), 475(10), 512(0), 565(1 ш), 586(0 ш), 620(0), 696(0), 755(2), 810(0), 838(0), 878(0), 898(1), 1008(0), 1030(4), 1069(1), 1100(0), 1147(0), 1171(0), 1205(2), 1239(0), 1259(0), 1272(0), 1405(1), 1447(3), 2870(5), 2887(2), 2910(4), 2934(4), 2964(2).

$H_2ClSi—CH_2—CH=CH_2$: 249(0 ш), 409(5 ш), 513(8 оч. ш.), 557(1), 605(4 р), 699(5 ш), 756(4), 795 (0 ш. дв.), 856(0), 913(1), 950(4), 1000(0), 1117(0), 1167(6 ш. дв.), 1188(1), 1302(8), 1400(2 ш), 1423 (2), 1633(10), 2188(10 ш), 2895(3 ш), 2942(1), 2978(1), 3005(3), 3083(2).

$HCl_2Si—CH_2—CH=CH_2$: 157(2), 174(3), 191(1 ш), 240(2), 270(1 ш), 350(0 ш), 408(2 ш), 495(10 ш), 561(3 ш), 604(1 ш), 650(0 ш), 694(3), 754(4), 810(2 ш), 851(1 ш), 911(2 ш), 935(1), 999(1), 1113(0 ш), 1168(5 ш), 1189(2), 1300(8 р), 1386(2), 1417(3), 1632(10 р), 2212(10 оч. ш.), 2887(8), 2930(2 ш), 2975(3 р), 3005(8), 3084(4).

$Cl_3Si—CH_2—CH=CH_2$: 158(5), 179(4), 214(4), 226(3), 301(3), 403(3 ш), 453(10), 576(2 ш. дв.), 766(2), 922(1 ш), 991(0), 1178(7 ш), 1302(8 р), 1389(2), 1412(3), 1634(10 р), 2877(6), 2937(2), 2983(2), 3011(6), 3086(3).

$H_2ClSi—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$: 150 (3), 170 (0 ш), 214 (0), 348 (2 ш), 414 (0 ш), 519 (7 оч. ш) 690 (4 ш), 735 (3), 792 (1 ш), 833 (1), 855 (0), 954 (5 ш), 1040 (1 ш), 1101 (2 ш), 1161 (1 ш), 1217 (2 оч. ш), 1296 (1), 1331 (2 ш), 1403 (1), 1450 (4 ш), 1463 (4), 2177 (10 ш) 2868 (10), 2903 (2), 2933 (3), 2961 (8).

$HCl_2Si—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$: 151 (1), 167 (3 ш), 239 (2 ш), 254 (1), 298 (0 ш), 343 (3), 398 (1), 423 (1), 508 (8 ш. дв), 557 (2 ш. дв), 625 (0), 67, (2 р), 744 (3 ш), 815 (1 ш) 844 (1 ш), 958 (3), 1042 (2), 1109 (2 ш), 1169 (1), 1219 (3), 1297 (0), 1336 (3 ш), 1400 (0 ш), 1449 (2 ш), 1464 (3 ш), 2211 (8 оч. ш), 2868 (10), 2910 (3), 2931 (3), 2964 (7).

$Cl_3Si—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$: 150 (3), 170 (3), 205 (5), 217 (1), 247 (0 ш), 278 (0 ш), 335 (4), 350 (2 р), 404 (1), 416 (4), 489 (10), 556 (2 ш), 592 (1 ш), 739 (2 р), 764 (1), 842 (2 р), 957 (2 ш), 1044 (2 ш), 1100 (2 ш), 1169 (1 ш), 1219 (2), 1333 (2 ш), 1395 (2 ш), 1449 (2 ш), 1464 (3 ш), 2873 (10), 2905 (2), 2931 (3), 2964 (7 ш).

$H_2ClSi—CH_2—C(CH_3)=CH_2$: 148 (3), 198 (3), 382 (1 ш), 420 (3), 477 (4), 516 (4 ш), 537 (2 ш), 568 (1), 608 (0), 657 (1), 676 (1), 703 (0 ш), 766 (2), 802 (1), 850 (2), 884 (2 ш), 948 (4), 976 (1), 1007 (2), 1071 (0), 1123 (5 ш), 1172 (5 оч. ш), 1219 (0 ш), 1278 (2), 1393 (2), 1415 (4 ш), 1644 (10), 2183 (10 дв), 2881 (4), 2913 (5), 2937 (2), 2983 (4 ш), 3079 (2).

$HCl_2Si—CH_2—C(CH_3)=CH_2$: 148 (1), 169 (4), 207 (0), 241 (3), 383 (0 ш), 426 (2 ш), 470 (7), 494 (3), 526 (3), 565 (1 ш), 656 (0 ш), 676 (1 ш), 717 (1 ш), 765 (2), 814 (2), 834 (2), 853 (2), 892 (2 ш), 980 (0), 1007 (1), 1117 (3 ш), 1175 (3 оч. ш), 1219 (0 ш), 1278 (2 ш), 1320 (0 ш), 1390 (3 ш), 1419 (3 ш), 1453 (2 ш), 1645 (10), 2212 (8 ш), 2890 (5), 2916 (5), 2940 (3), 2986 (4), 3082 (3).

$Cl_3Si—CH_2—C(CH_3)=CH_2$: 152 (4), 170 (2), 217 (4), 261 (2), 294 (0), 417 (7), 454 (9), 526 (2), 577 (1 ш), 593 (1 ш), 683 (1), 760 (1), 792 (1), 847 (2), 898 (0), 1129 (2 ш), 1186 (2 ш), 1279 (1 ш), 1396 (2 ш), 1430 (1), 1649 (10), 2885 (4), 2927 (3 ш), 2992 (3 ш), 3085 (2 ш).

Рассмотрение спектров полученных соединений подтверждает приписываемое им строение.

В спектрах пропилхлорсилана, пропилдихлорсилана и пропилтрихлорсилана обнаружены частоты 1030, 1070, 1200 и 1450 *см*$^{-1}$, характерные для радикала $Si—CH_2CH_2CH_3$, ранее наблюдавшиеся в спектрах триалкилпропилсиланов [16], в спектрах аллилхлорсилана, аллилдихлорсилана и аллилтрихлорсилана — частоты 1300, 1395, 1632, 3005 и 3080 *см*$^{-1}$, характерные для группировки $Si—CH_2—CH=CH_2$ [18], в спектрах металлилхлорсилана, металлилдихлорсилана и металлилтрихлорсилана — частоты 1278, 1395, 1420, 1645, 2985 и 3080 *см*$^{-1}$, характерные для группировки $Si—CH_2—C(CH_3)=CH_2$ [19]. В спектрах всех трех изобутилхлорсиланов наблюдалась устойчивая совокупность частот:

954, 1040, 1101, 1168, 1218, 1333, 1400, 1450, 1464 *см*$^{-1}$, очевидно, относящаяся к колебаниям изобутильного радикала, связанного с кремнием.

В спектрах всех соединений, имеющих группировку H_2ClSi, независимо от характера органического радикала, связанного с кремнием, наблюдаются частоты 515 (валентное колебание Si—Cl) и 2180 *см*$^{-1}$ (валентное колебание Si—H). При переходе к HCl_2Si частота Si—H повышается до 2215 *см*$^{-1}$, а частота Si—Cl понижается до 500 *см*$^{-1}$. Для соединений типа Cl_3SiR характерна интенсивная линия в области 450—480 *см*$^{-1}$ (валентное симметричное колебание Si—Cl в группе — $SiCl_3$).

Все вышеприведенные спектры снимались и анализировались Л. А. Лейтес, за что авторы приносят ей глубокую благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Диспропорционирование алкил (или алкенил) дихлорсиланов с катализаторами: пиридин и адиподинитрил может служить методом синтеза алкил (алкенил) монохлорсиланов.

2. Обнаружена зависимость скорости протекания реакции диспропорционирования алкил (или алкенил) дихлорсиланов от характера радикалов, связанных с кремнием, и показано, что она является наибольшей в случае радикалов алкенильного типа с краткой связью в γ-положении относительно атома кремния.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.VII.1958
Добавления внесены
4.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Wagner, D. L. Bailey и др., Ind. and Engng. Chem. 45, 367 (1953).
2. J. L. Spaïr и др., J. Amer. Chem. Soc. 79, 977 (1957).
3. Б. А. Соколов. Диссертация МХТИ им. Менделеева, М., 1956.
4. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев и Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 247; А. Д. Петров, К. А. Андрианов и др., Хим. наука и промышленность 4, 679 (1958).
5. В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов, Х. М. Миначев и А. Д. Петров, Докл. АН СССР 106, 76 (1956).
6. R. Shafer, G. Wagner, Англ. пат. 662916; Chem. Abstrs. 46, 11229 (1952).
7. A. Barry, пат. США, 262666; Chem. Abstrs. 48, 7636 (1954); Е. А. Чернышев и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 630.
8. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и В. Писаренко, Докл. АН СССР 124, 102 (1959).
9. Б. Н. Долгов, М. Г. Воронков и С. Н. Борисов, Ж. общ. химии 27, 709, (1957).
10. D. L. Bailey, G. H. Wagner, пат. США 2732280; Chem. Abstrs. 50, 12907 (1956).
11. D. L. Bailey, G. H. Wagner, пат. США 2732281; 2732282; Chem. Abstrs. 50, 12097 (1956).
12. D. Hurd, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1813 (1945).
13. Н. П. Сметанкина, Диссертация МХТИ им. Менделеева, М., 1956.
14. А. Д. Петров, Н. П. Сметанкина и Г. И. Никишин. Ж. общ. химии 25, 2332 (1955).
15. А. Д. Петров и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 243.
16. Ю. П. Егоров, Диссертация МГУ, 1958.
17. В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, 1080.
18. Ю. П. Егоров и П. А. Бажулин, Докл. АН СССР 88, 647 (1953).
19. Г. И. Никишин, Диссертация, М., 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИЙ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

И. Л. КНУНЯНЦ, Э. Е. РЫЦЛИН и Н. П. ГАМБАРЯН

β-ЛАКТАМЫ

СООБЩЕНИЕ 3. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Ранее сообщалось о новом методе получения β-лактамов из амидов β-галоидзамещенных кислот под действием амидов калия или натрия в жидком аммиаке [1]. Этот метод отличается сравнительной простотой, а также доступностью исходных реагентов и открывает широкие возможности для синтеза различных β-лактамов. Методика синтеза β-лактамов может быть значительно упрощена проведением реакции в различных органических растворителях под действием суспензии порошка едкого кали или же водных растворов едких щелочей (табл. 1). Осо-

Таблица 1

Реакция $C_6H_5CHBrCH_2CONHC_6H_5$ с порошкообразным KOH в различных растворителях

Растворитель	Выход в %: β-лактама	Выход в %: ненасыщенного амида	Выход в %: β-аминокислоты	Растворитель	Выход в %: β-лактама	Выход в %: ненасыщенного амида	Выход в %: β-аминокислоты
Метилэтилкетон	88,6	7,0	—	Ацетон 87,5% Метиловый спирт 12,5%	—	68,0	10,0
Ацетон	68,0	Не опред.	15	Ацетон 50% Вода 50%	57,0	27	—
Бензол	41,0	32,0	—	Ацетон 50% Бензол 50%	68,0	14,0	—
Гексан	22,0	77	—	Ацетон 50% Гексан 50%	72,0	15,0	—
Диметилформамид	57,4	29,5	—	Ацетон 50% Серный эфир 50%	68,0	15,7	—
Серный эфир	35,0	45,0	—	Диоксан 70% Вода 30%	60	34	—
Диоксан	43,0	56,0	—	Тетрагидрофуран 50% Вода 50%	51,0	44,0	—
Тетрагидрофуран	37,8	62,0	—	Этиловый спирт* 70% Вода 30%	—	95,4	—
Метиловый спирт	—	88,6	—				
Этиловый спирт	—	86,0	—				
Бутиловый спирт	—	91,0	—				
Жидкий аммиак	81,0	—	—				
Ацетон 87,5% Этиловый спирт 12,5%	—	36,0	35,0				
Ацетон 50% Этиловый спирт 50%	—	79,5	—				

* Реакция проводилась с LiOH.

бенно эффективными растворителями оказались алифатические кетоны, в которых β-лактамы образуются даже с лучшими выходами, чем в жидком аммиаке. Напротив, проведение реакции в спиртах или даже прибавление небольших количеств спирта к другому растворителю резко снижает выход β-лактама. Переход от едкого кали к едким натру и литию лишь незначительно сказывается на скорости реакции, не меняя

ее основного направления. Однако применение в качестве щелочного агента третичного амина или алкоголята полностью исключает образование β-лактама (табл. 2).

Таблица 2

Влияние щелочного агента на циклизацию анилида β-бромгидрокоричной кислоты в ацетоновом гомогенном растворе

Щелочный агент	Выход	
	$\begin{array}{c} C_6H_5CH-CH_2 \\ \vert \quad\quad \vert \\ C_6H_5N - C{=}O \end{array}$ в %	$\begin{array}{c} C_6H_5CH{=}CHCO \\ \vert \\ C_6H_5NH \end{array}$ в г
0,25 *N* водный раствор KOH	67,4*	18,6
0,25 *N* водный раствор NaOH	65*	15,0
0,25 *N* водный раствор LiOH	66,6*	16,6
Триэтиламин	—	93,0
Тритон-Б	72,3**	13,6
0,43 *N* диоксановый раствор C_2H_5ONa	—	65,0

* Выход β-лактама определялся после разделения продуктов реакции дробной кристаллизацией.

** Выход β-лактама определялся по количеству β-аминокислоты, образовавшейся в результате гидролиза продукта реакции.

Для объяснения механизма превращения амидов β-галоидзамещенных кислот в β-лактамы была предложена схема, включающая две стадии: 1) энолизацию амида с образованием соли иминной формы; 2) внутримолекулярную нуклеофильную атаку β-углерода атомам азота, несущим неподеленную пару электронов; в результате происходит выброс бром-иона и замыкание цикла

$$\begin{array}{c} RCHBrCH_2 \\ \vert \\ R'NH-C{=}O \end{array} \xrightarrow{KNH_2} \begin{array}{c} RCHBrCH_2 \\ \vert \\ R'N{=}C-O-K \end{array} \qquad (1)$$

$$\begin{array}{c} Br \\ \vert \\ RCH-CH_2 \\ \vert \\ R'N{=}C-O-K \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} RCH-CH_2 \\ \vert \quad\quad \vert \\ R'-N-C{=}O \end{array}$$

Из этой схемы следует, что амиды, не склонные к энолизации, характерной для амидов карбоновых кислот, циклизоваться не будут. И действительно, все попытки превратить выбранный в качестве примера циклогексиламид α,β-дибром-β-фенилэтансульфокислоты * в β-сультам оказались безуспешными. Единственным продуктом реакции неизменно получался циклогексиламид ω-бром-ω-стиролсульфокислоты

$$\begin{array}{c} C_6H_5CHBrCHBr \\ \vert \\ C_6H_{11}NH \cdot SO_2 \end{array} \rightarrow C_6H_5CH{=}CBrSO_2NHC_6H_{11}$$

Эти данные подтверждают, что первой стадией реакции является энолизация исходного амида.

Скорость замыкания β-лактамного кольца может зависеть от двух факторов: кислотности исходного амида, ответственной за первую стадию реакции, и реакционной способности промежуточного иона бромамида, определяющей вторую стадию процесса. Заместители первого рода [CH_3, CH_3O, $(CH_3)_2N$ и т. д.], введенные в пара-положение ариль-

* Сульфамиды, в отличие от амидов карбоновых кислот, не энолизуются [2].

ного остатка, связанного с азотом, способствуют второй стадии реакции, требующей наличия у атома азота электронной плотности, достаточной для осуществления нуклеофильной атаки β-углеродного атома. Заместители же второго рода (NO_2, COOR, CN и др.), увеличивающие кислотность исходного амида, но понижающие электронную плотность у атома азота, должны препятствовать второй стадии реакции, но ускорять первую стадию.

Реакцию проводили в воднодиоксановом растворе под действием едкого лития при 0°. О скорости процесса судили по количеству образующегося бром-иона (табл. 7). Ввиду того, что наряду с замыканием β-лактамного кольца протекает реакция дегидрогалоидирования исходных амидов с образованием замещенных амидов коричной кислоты, выход β-лактамов определялся в ряде случаев по количеству аминокислоты, образующейся при гидролизе продуктов реакции. Кроме того, изучалась кинетика реакции в спиртовом растворе, продуктом которой являются исключительно производные коричной кислоты (табл. 9). Обе эти реакции оказались реакциями второго порядка, а константы их скоростей — близкими друг другу. Повышение концентрации щелочи или амида резко ускоряют их течение, не влияя заметно на константу скорости (механизм бимолекулярного замещения (Sn 2)).

Из всех изученных соединений с наибольшей скоростью циклизуется *p*-нитроанилид β-бромгидрокоричной кислоты. Образующийся при этом β-лактам менее прочен, чем другие полученные нами азетидиноны-2, о чем свидетельствует выделение из реакционной смеси, кроме 1-*p*-нитрофенил-4-азетидинона-2, заметных количеств продуктов его распада

$$\begin{matrix} C_6H_5CHBrCH_2 \\ | \\ O_2NC_6H_4NH{-}C{=}O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH{-}CH_2 \\ |\qquad\quad | \\ O_2NC_6H_4N{-}C{=}O \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5CHCH_2COX \\ | \\ NHC_6H_4NO_2 \end{matrix}$$

Медленнее всего реагирует *p*-анизидид β-бромгидрокоричной кислоты. Таким образом, заместители первого рода тормозят циклизацию, а заместители второго рода — ускоряют ее (табл. 3). Аналогичное влияние

Таблица 3

Скорость реакции ариламидов β-бромгидрокоричной кислоты с LiOH в растворе водного диоксана

Концентрация бромамида — 0,01 *М/л*

Ариламид \ Прореагировавший амид в % от исходного	Количество прореагировавшего амида в % за время					Выход β-лактама за 60 мин. в %
	2 мин.	4 мин.	10 мин.	30 мин.	60 мин.	
$C_6H_5CHBrCH_2$ / $CH_3OC_6H_4NHCO$	22,0	30,5	46,5	—	—	52,5
$C_6H_5CHBrCH_2$ / $CH_3C_6H_4NHCO$	24,0	34,0	50,0	—	—	57,0
$C_6H_5CHBrCH_2$ / C_6H_5NHCO	35,0	44,5	65,2	—	—	60,4
$C_6H_5CHBrCH_2$ / $C_2H_5OCOC_6H_4NH{-}CO$	79,0	—	95,0	98,5	99,5	—
$C_6H_5CHBrCH_2$ / BrC_6H_4NHCO	56,3	—	81	—	—	—
$C_6H_5CHBrCH_2$ / $O_2NC_6H_4NHCO$	98,0	—	—	100	—	—

заместителей первого и второго рода наблюдалось и в работе по исследованию скорости образования пирролидонового кольца из ариламидов υ-броммасляной кислоты (3). Все это свидетельствует о том, что решающим фактором для скорости замыкания β-лактамного кольца является кислотность исходного амида, облегчающая первую стадию реакции — образование соли иминной формы амида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение β-лактамов при действии порошкообразного КОН в органических растворителях. К навеске амида (0,002 *M*) в 40 *мл* растворителя прибавляли 1 *г* порошкообразного едкого кали. Смесь встряхивали в течение часа, после чего растворитель испаряли досуха. Оставшуюся твердую реакционную смесь промывали разбавленной HCl, водой, затем сушили и, как правило, разделяли дробной кристаллизацией (табл. 4 и 5).

Получение β-лактамов в гомогенной среде. К навеске амида (0,002 *M*), растворенной в смеси 70 *мл* ацетона и 14 *мл* воды, прибавляли 16 *мл* 0,25 *N* водного раствора едкой щелочи (0,004 *M*). Гомогенную реакционную смесь оставляли на час и затем растворитель испаряли. Далее твердый продукт реакции обрабатывали, как описано выше.

Циклогексиламид ω-стиролсульфокислоты (IV). При взаимодействии циклогексиламина с хлорангидридом ω-стиролсульфокислоты (III) наряду с (IV), образуется хлоргидрат циклогексиламида β-фенил-β-циклогексиламиноэтансульфокислоты (V). Присоединить циклогексиламин к (IV), а также к натриевой соли ω-стиролсульфокислоты и ее этиловому эфиру не удалось, из чего следует, что реакция присоединения циклогексиламина к (III) и образование (IV) протекают одновременно:

$$C_6H_5CH{=}CHSO_2Cl + NH_2C_6H_{11} \rightarrow \begin{cases} C_6H_5CH{=}CHSO_2NHC_6H_{11} & \text{(IV)} \\ C_6H_5CH(NHC_6H_{11}){-}CH_2SO_2NHC_6H_{11} & \text{(V)} \end{cases}$$

К раствору 13,7 *г* хлорангидрида ω-стиролсульфокислоты (III) в 30 *мл* бензола постепенно прибавляли раствор 13,5 *г* циклогексиламина в 10 *мл* бензола. Кристаллы, оставшиеся после испарения бензола, промывали водой, разбавленной соляной кислотой и перекристаллизовывали из абсолютного спирта. Получили 7,8 *г* (45%) циклогексиламида ω-стиролсульфокислоты (IV) с т. пл. 114—115°. Найдено: С 63,24; Н 7,26; S 12,15%. $C_{14}H_{19}NO_2S$. Вычислено: С 63,41; Н 7,17; S 12,1% и 3,3 *г* (16,5%) хлоргидрата циклогексиламида β-фенил-β-циклогексиламиноэтансульфокислоты (V) с т. пл. 217—218°. Найдено: С 59,91; Н 8,38%. $C_{20}H_{33}NO_2SO_2$. Вычислено: С 59,92; Н 8,24%.

Вещество (V) при обработке водной щелочью дает циклогексиламид β-фенил-β-циклогексиламиноэтансульфокислоты с т. пл. 115—116° (из спирта). Найдено: С 65,98; Н 8,89; S 8,86%. $C_{20}H_{32}NO_2O_2$. Вычислено: С 65,93; Н 8,79; S 8,79%.

Циклогексиламид β-фенил-α, β-дибромэтансульфокислоты (I). К раствору 1,35 *г* (IV) в 50 *мл* ледяной уксусной кислоты прибавляли 8 *мл* 10%-ного раствора брома в ледяной уксусной кислоте и оставляли на 3 час. на солнечном свету, затем растворитель отгоняли и остаток перекристаллизовывали из спирта. Получили 1,7 *г* (78%) кристаллов (I) с т. пл. 127 — 129°. Найдено: С 39,64; Н 4,49%. $C_{14}H_{19}Br_2SNO_2$. Вычислено: С 39,53; Н 4,47%.

Циклогексиламид ω-бром-ω-стиролсульфокислоты (VI). а) К суспензии 0,25 *г* едкого кали в жидком аммиаке присыпали 1,1 *г* (I). На сле-

Таблица 4

β-Лактамы, полученные при действии KNH_2 в жидком NH_3 по методике, описанной в предыдущем сообщении [1]

$$C_6H_5CHBrCH_2CONHR \rightarrow C_6H_5CH{=}CHCONHR\ (II)$$

$$C_6H_5CHBrCH_2CONHR \rightarrow \underset{RN\,-\,C=O\ (I)}{C_6H_5CH{-}CH_2} \; + \; \underset{RNH\ \ (III)}{C_6H_5CH{-}CH_2COOH}$$

Номер по пор.	R	Выход в % (I)	(II)	(III)	Примечания
1	$CH_3C_6H_4$—	81,3	8,4	3,0	Реакционный продукт промывали водой (при подкислении водн. раствора CH_3COOH выделялась аминокислота), небольшим количеством эфира и затем перекристаллизовывали из спирта. Выпадал β-лактам. Из маточника при разбавл. водой выделяли *p*-толуидид коричной кислоты
2	$CH_3OC_6H_4$—	84,1			Реакционный продукт промывали водой и перекристаллизовывали из изопропилового спирта
3	BrC_6H_4—	63,0	13,0	21,0 смолистый остаток	Твердый продукт после промывки водой и эфиром перекристаллизовывали из спирта. Выделен β-лактам. При гидролизе части реакционного продукта спиртом KOH выделен нерастворимый в H_2O *p*-броманилид коричной кислоты
4а	$C_2H_5OCOC_6H_4$—	66,0	10,6	—	Реакционный продукт промывали водой (при подкислении водного раствора CH_3COOH был выделен продукт 4б) и эфиром и перекристаллизовывали из спирта. Выделен продукт 4а. При обработке продукта 4а спиртовой щелочью (1 *M*) происходит омыление эфирной группы и образуется продукт 4б.
4б	$HOCOC_6H_4$—	22,8			
5	$NO_2C_6H_4$—	54,0	16,6	11,0 амида β-аминокислоты	Быстро испаряли аммиак, промывали конц. HCl (подщелачиванием выделяли амид β-аминокислоты), затем перекристаллизовывали из этилацетата. Выпадал *p*-нитроанилид коричной кислоты. Из маточника выделяли β-лактам.
6	$C_{10}H_7$—	63,0	—	—	

Таблица 5

Свойства β-лактамов

$$\underset{RN\,-\,CO{=}O}{C_6H_5CH{-}CH_2}$$

R	Т. пл. в °С из растворителя	C в % найдено	C в % вычислено	H в % найдено	H в % вычислено	N в % найдено	N в % вычислено
$CH_3C_6H_4$—	126—128, спирт	80,83	81,0	6,36	6,37	5,72	5,89
$CH_3C_6H_4$—	95—97, изопропил. спирт	75,62	75,88	5,90	5,88		
						Br	
BrC_6H_4—	124—126, изопропил. спирт	59,28	59,63	3,94	3,97	25,99	26,49
$C_2H_5OCOC_6H_4$—	137—138, спирт	73,26	73,22	5,79	5,76	4,75	4,74
$NO_2C_6H_4$—	132—134, спирт	67,40	67,39	4,34	4,40	10,74	10,07
$C_{10}H_7$—	188—189, спирт	83,43	83,88	5,64	5,50	5,05	5,12

дующий день аммиак испаряли, остаток промывали водой и перекристаллизовывали из абсолютного спирта. Получено 0,85 *г* (94%) кристаллов (VI) с т. пл. 116—117°. Найдено: С 49,15; Н 5,29%. $C_{14}H_{18}NSO_2Br$. Вычислено: С 48,84; Н 5,23%.

При нагревании (VI) с избытком цинковой пыли в 80%-ном этиловом спирте атом брома заменяется на водород и образуются с выходом 80% кристаллы с т. пл. 114—115°, не дающие депрессии температуры плавления с (IV).

б) К раствору 0,5 *г* (I) в 20 *мл* абсолютного спирта приливали 1,5 *мл* 1 *N* раствора едкого кали в абсолютном спирте. Через 10 мин. прибавляли воды и выпавшие кристаллы отфильтровывали. Получали 0,28 *г* (70%) кристаллов с т. пл. 116—117° [из спирта, идентичных (VI)].

в) К суспензии 0,5 *г* едкого кали в 20 *мл* ацетона присыпали 0,53 *г* (I) и перемешивали 1 час. Ацетон выпаривали, остаток промывали водой и перекристаллизовывали из спирта. Получено 0,2 *г* (50%) кристаллов с т. пл. 116—117°, идентичных (VI).

Получение ариламидов β-бромгидрокоричной и коричной кислот. Все ариламиды, за исключением *p*-броманилида β-бромгидрокоричной кислоты, синтезировались по обычной методике, приведенной в предыдущей работе [1] (табл. 6).

Таблица 6

Синтезированные ариламиды β-бромгидрокоричной (а) и коричной (б) кислот $C_6H_5CHBrCH_2CONHR$

R	Т. пл. в °С из растворителя	С в % найдено	С в % вычислено	Н в % найдено	Н в % вычислено	Br в % найдено	Br в % вычислено	N в % найдено	N в % вычислено
а) $CH_3C_6H_4$—	127—128, спирт	60,05	60,37	5,10	5,03	25,53	25,16		
б)	162—163,5, водн. спирт							5,89	5,90
а) $CH_3OC_6H_4$—	128—129, спирт	57,47	57,49	5,03	4,79				
б)	154—155, изобут. спирт	75,87	75,88	5,92	5,92				
а) BrC_6H_4—	204—205, абс. спирт	47,06	47,00	3,49	3,40	41,58	41,77		
б)	190—192, изопроп. спирт	59,56	59,6	3,89	3,97	26,13	26,49		
а) $C_2H_5OCOC_6H_4$—	144—145, спирт	57,45	57,44	4,79	4,78	21,23	21,29		
б)	171—172, водн. спирт	73,10	73,22	5,78	5,76			4,90	4,75
а) $NO_2C_6H_4$—	207—210, спирт	51,99	51,57	3,81	3,72	22,35	22,92		
б)	222—224, спирт							10,44	10,44
а) $C_{10}H_7$—	191—193, абс. спирт							4,03	3,95
б)	179—180, спирт							5,14	5,12

***p*-Броманилид β-бромгидрокоричной кислоты.** 5 *г* (0,016 *М*) анилида β-бромгидрокоричной кислоты и 4,3 *г* (0,024 *М*) N-бромсукцинимида в 160 *мл* четыреххлористого углерода кипятили с обратным холодильником в течение 12 час. По охлаждении из раствора выделяли 5 *г* (80%) продукта, имевшего т. пл. 204—205° (из спирта) и по данным анализа отвечавшего соединению $C_6H_5CHBrCH_2CONHC_6H_4Br$.

Определение скорости реакции анилидов β-бромгидрокоричной кислоты с щелочными агентами в гомогенной среде. Навеску анилида 0,001 *М* вносили в смесь 70 *мл* растворителя и 26 *мл* воды. К охлажденному до 0° термостатированному раствору быстро прибавляли 4 *мл*

0,25 *N* водного раствора едкой щелочи, после чего через определенные промежутки времени из реакционной смеси пипеткой отбирались пробы по 20 *мл*.

Для обработки проб в делительную воронку, содержащую 10 *мл* 30% HNO_3, 20 *мл* воды и 20 *мл* хлороформа вносили пробу реакционного раствора, энергично встряхивали и отделяли хлороформенный слой. Водный

Таблица 7

Скорость реакции ариламидов β-бромгидрокоричной кислоты с LiOH в 70%-ном диоксане, при концентрации исходного амида 0,01 *М/л*

Ариламид	Время реакции в мин.	Количество прореагировавшего амида в %	K_2 в $л/М^{-1}$ мин$^{-1}$	Ариламид	Время реакции в мин.	Количество прореагировавшего амида в %	K_2 в $л/М^{-1}$ мин$^{-1}$
$C_6H_5CHBrCH_2$ / $CH_3OC_6H_4NH-CO$	2,00	22,0	—	$C_6H_5CHBrCH_2$ / COC_6H_4NHCO / OC_2H_5	2,00	79,0	—
	4,00	30,5	10,9		10,00	95,0	—
	7,00	38,0	8,7		30,00	98,5	—
	10,00	46,5	8,8		60,00	99,5	—
$C_6H_5CHBrCH_2$ / $CH_3C_6H_4NH-CO$	2,00	24,0	—	$C_6H_5CHBrCH_2$ / BrC_6H_5NHCO	2,00	56,5	—
	4,00	34,0	12,8		5,00	73,8	—
	7,00	42,0	10,3		10,00	81,0	—
	10,00	50,0	10,9		20,00	87,0	—
$C_6H_5CHBrCH_2$ / C_6H_5NHCO	2,00	35,0	—	$C_6H_5CHBrCH_2$ / $NO_2C_6H_4NHCO$	2,00	98,0	—
	4,18	44,5	19,4		30,00	100,0	—
	7,25	56,5	18,0				
	10,25	65,2	18,2				

раствор обрабатывали еще 20 *мл* хлороформа, отделяли и переносили в колбу для титрования. Обе хлороформенные вытяжки промывали еще 10 *мл* воды, которая присоединялась затем к основному водному раствору. Ион брома определялся по методу Фольгарда. Для этого к пробе приливали 10 *мл* 0,05 *N* раствора $AgNO_3$ и несвязавшийся ион серебра оттитровывали 0,05 *N* раствором AmSCN в присутствии железоаммиачных квасцов (см. табл. 7, 8).

Таблица 8

Скорость реакции ариламидов β-бромгидрокоричной кислоты с LiOH в спирте (образование ариламидов коричной кислоты)

(Концентрация исходного амида 0,01 *М/л*)

Ариламид	Время реакции в мин.	Количество прореагировавшего амида в %	K_2 $л/М^{-1}$ мин$^{-1}$	Ариламид	Время реакции в мин.	Количество прореагировавшего амида в %	K_2 в $л/М^{-1}$ мин$^{-1}$
$C_6H_5CHBrCH_2$ / C_6H_5NHCO	2,00	35,0	—	$C_6H_5CHBrCH_2$ / $CH_3OC_6H_4NHCO$	2,25	31,0	—
	3,50	43,5	20,1		4,50	39,0	14,4
	7,00	55,5	18,0		7,09	54	16,2
	10,00	65,0	18,5		10,09	76	—

Поскольку ион Br мог выделяться в процессе двух конкурирующих реакций — образования β-лактама и замещенного амида коричной кислоты параллельно с отбором проб для титрования, по Фольгарду, через

те же промежутки времени определялся выход β-лактама путем гидролиза реакционного продукта и количественного выделения β-аминокислоты (табл. 9).

Таблица 9

β-Аминокислоты, полученные гидролизом β-лактамов

$$\underset{RN-C=O}{C_6H_5CH-CH_2} \rightarrow \underset{RNH}{C_6H_5CH-CH_2COOH}$$

R	Т. пл. в °С из растворителя	С в %		Н в %		N в %	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$CH_3C_6H_4-$	136—137, спирт	74,65	75,29	6,53	6,66	5,83	5,49
BrC_6H_4-	136—138, спирт	56,21	56,25	4,40	4,38	24,96	25,00
$HOCOC_6H_4-$*	183—187, водный спирт	66,65	67,37	5,42	5,26		
$NO_2C_6H_4-$**						8,53	8,64
$NO_2C_6H_4-$***	147—148, хлороформ	63,14	63,16	5,56	5,26	15,43	14,75
$C_{10}H_7-$	164—165, бензол-петролейный эфир	78,29	78,35	5,90	5,84	4,87	4,81

* При гидролизе 1-(*p*-карбэтокси)-4-фенилазетидинона-2 наряду с раскрытием цикла происходит омыление эфирной группы и образуется продукт, содержащий в пара-положении к азоту свободную карбоксильную группу.

** Калиевая соль аминокислоты.

*** Амид аминокислоты.

ВЫВОДЫ

1. Циклизация амидов β-галоидзамещенных кислот в β-лактамы является реакцией второго порядка с механизмом биомолекулярного замещения (1 и 2).

2. Заместители второго рода, введенные в пара-положение арильного остатка, связанного с азотом, ускоряют реакцию, в то время как заместители первого рода замедляют ее; скорость реакции определяется кислотностью исходного амида.

3. Синтез β-лактамов значительно облегчается применением органических растворителей вместо жидкого аммиака.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
25.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц и Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, **1037**.
2. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, ИЛ, М., 1955, стр. 252.
3. H. W. Heine, P. Love, J. L. Bove, J. Amer. Chem. Soc. **77**, **5420** (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

В. Н. ГУНАР, С. И. ЗАВЬЯЛОВ и А. И. КРОТОВ

ХИМИЯ ДИГИДРОРЕЗОРЦИНА

СООБЩЕНИЕ 3. СИНТЕЗ И АНТИГЕЛЬМИНТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИГИДРОРЕЗОРЦИНА, СОДЕРЖАЩИХ РАЗВЕТВЛЕННЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ ЦЕПИ

До настоящего времени в литературе не описаны производные дигидрорезорцина, содержащие длинные разветвленные цепи. Между тем подобные соединения могли бы представить интерес для испытаний на различные виды биологической активности. Нами найдено, что дигидрорезорцин может быть проалкилирован с выходами, $\sim 50\%$ разветвленными аллильными бромидами, полученными ранее Назаровым с сотрудниками [1]. Этим способом нами синтезированы 2-(3′,7′-диметил-$\Delta^{2'}$-октенил) (IV), 2-(3′,7′-диметил-$\Delta^{2',6'}$-октадиенил) (V) и 2-(3′,7′,11-триметил-$\Delta^{2'}$-додециленил)-дегидрорезорцины (VI), которые при кипячении с уксусным ангидридом гладко давали соответствующие энолацетаты (VII), (VIII), (IX).

Дигидрорезорцин $\xrightarrow[BrCH_2-CH=C(CH_3)R]{CH_3ONa}$ 2-[$CH_2-CH=C(CH_3)R$]-дигидрорезорцин (IV)—(VI) $\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ енолацетат с $CH_2-CH=C(CH_3)R$ и $OCOCH_3$ (VII)—(IX)

$CH_2{=}CH{-}C(OH)(CH_3)R$
(I)—(III)

(I), (IV), (VII), $R = (CH_2)_3CH(CH_3)_2$

(II), (V), (VIII), $R = (CH_2)_2CH{=}C(CH_3)_2$

(III), (VI), (IX), $R = (CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)_2$

При испытании in vitro на аскаридах свиней (нематоды) по ранее описанной методике [2] соединения (IV)—(IX) проявили в насыщенных растворах (менее чем 1 : 10000) определенную активность *. Наиболее сильным действием обладает энолацетат (IX), который вызывает у аскарид развитие судорожных сокращений тела, чередующихся с периодами

* Испытания на антигельминтную активность и токсичность препаратов проводились А. И. Кротовым.

депрессии. Подобным действием обладают также такие антигельминтики, как сантонин и пиперазин [3]. По механизму действия на аскарид энолацетат отличается от указанных препаратов, в связи с чем он представляет особый интерес.

Энолацетат является маслянистой жидкостью с приятным запахом, напоминающим уксус; он почти безвкусен и не оставляет во рту неприятных ощущений. В дозе 5 *г* на 1 *кг* веса кошки и белые мыши переносят энолацетат без видимых патологических изменений, наблюдается только его послабляющее действие, которое позволяет применять препарат без дополнительной дачи слабительного. Энолацетат испытан при токсокарозе кошек, сифачиозе и трихоцефалезе белых мышей. Из 10 кошек, зараженных токсокарами, при дозе энолацетата 0,5 *г* на 1 *кг* веса полностью освободилось 9, всего отошло 94% нематод. При сифачиозе и трихоцефалезе мышей препарат давался в дозе по 2,5 *г* на 1 *кг* веса, вскрытие леченых и контрольных животных производилось на третий день после лечения. При сифачиозе препарат дан 15 животным, нематоды после лечения обнаружены в количестве трех экземпляров у одной мыши. У 15 контрольных мышей обнаружено 168 сифачий, таким образом можно считать, что отошло 98,2% нематод. При трихоцефалезе препарат дан 10 животным, у леченой группы обнаружено 88 экземпляров трихоцефалид, а у 10 контрольных мышей — 681, таким образом можно считать, отошло 87,1% нематод.

Приведенные данные позволяют заключить, что энолацетат (IX) может быть эффективным антигельминтиком при аскаридозе, энтеробиозе и трихоцефалезе людей, а также при ряде нематодозов животных. Наибольший интерес представляет возможность его применения при трихоцефалезе, в связи с тем, что для лечения этого заболевания пока не имеется малотоксичных и эффективных средств.

Недавно появилось сообщение о хороших результатах лечения трихоцефалеза людей дитиазанином [4], оказавшимся также высокоэффективным у лабораторных животных при сифачиозе, аскаридозах, стронгилидозах и трихоцефалезе [5]. Применив дитиазанин при трихоцефалезе мышей в дозе по 0,012 *г* на 1 *кг* в течение трех дней, мы получили отхождений только 27% нематод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разветвленные аллильные бромиды получались действием бромистого водорода на соответствующие третичные спирты: 3,7-диметил-Δ^1-октанол-3 (I) [т. кип. 68—69° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4390], 3,7-$\Delta^{1,6}$-октадиенол-3 (II) [т. кип. 80—82° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4622] и 3,7,11-триметил-Δ'-додеценол-3 (III) [т. кип. 98—99° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4490] [1]. Аллильные бромиды использовались в реакциях алкилирования без всякой очистки.

2-(3′,7′,11′-триметил-$\Delta^{2'}$-додециленил) дигидрорезорцин (VI). В 50,6 *г* 3,7,11-триметил-Δ^2-додеценола-3 (III) пропустили 20 *г* бромистого водорода при −10°, перемешивали 2 часа при комнатной температуре, промыли насыщенным раствором бикарбоната натрия, водой и высушили сернокислым магнием. Полученный аллильный бромид без дальнейшей очистки прибавили к натриевому производному дигидрорезорцина, приготовленному из 25 *г* дигидрорезорцина и 5,1 *г* натрия в 250 *мл* метанола. После стояния в течение 1 часа при комнатной температуре кипятили 2 часа, отогнали метанол, обработали 3%-ным раствором 10 *г* едкого натра, экстрагировали эфиром; щелочной раствор подкислили разбавленной соляной кислотой, при этом выпало 22,5 *г* дикетона (VI), который после перекристаллизации из 80%-ного метанола плавился при 74–76°. Найдено: С 78,63; 78,79; Н 11,29; 11,40%. $C_{21}H_{36}O_2$. Вычислено: С 78,70; Н 11,32%.

Энолацетат (IX). Смесь 10,7 *г* вышеописанного дикетона (VI) и 50 *мл*

уксусного ангидрида кипятили 1 час, отогнали избыток уксусного ангидрида и остаток разогнали в вакууме. Получено 9,2 *г* энолацетата (IX) с т. кип. 171—176° (0,05 *мм*); n_D^{20} 1,4855. Найдено: C 75,65, 75,61; H 10,41; 10,31%. $C_{22}H_{40}O_3$. Вычислено: C 76,20; H 10,56%. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 101—102° (из метанола), λ_{max} 368 $m\mu$ (гептан). Найдено: N 10,51; 10,59%. $C_{28}H_{44}O_6N_4$. Вычислено: N 10,32%.

Аналогичным способом получались дикетоны (IV), (V) и отвечающие им энолацетаты (VII), (VIII).

2-(3′,7′-Диметил-$\Delta^{2'}$-октенил) дигидрорезорцин (IV), т. пл. 91—104° (из 70%-ного метанола). Найдено: C 76,26; 76,32; H 10,42; 10,41%. $C_{16}H_{26}O_2$. Вычислено: C 76,74; H 10,47%

Полученное вещество является, по-видимому, смесью изомеров.

Энолацетат (VII), т. кип. 135 -137° (0,05 *мм*); n_D^{20} 1,4892; выход 65%. Найдено: C 73,72; 73,79; H 9,52; 9,41%. $C_{18}H_{28}O_3$. Вычислено: C 73,93; H 9,65%.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 136 -136,5° (из метанола); λ_{max} 368,5 $m\mu$ (гептан). Найдено: N 12,70; 12,95%. $C_{21}H_{32}N_4O_6$. Вычислено: N 12,41%

2-(3′,7′-Диметил-$\Delta^{2',6'}$-октадиенил) дигидрорезорцин (V), т. пл. 101—104° (из водного метанола). Найдено: C 77,25; 77,05; H 9,83; 9,85%. $C_{16}H_{24}O_2$. Вычислено: C 77,39; H 9,74%.

Энолацетат (VIII), т. кип. 140—142° (0,05 *мм*); n^{20} 1,5022; выход 70%. Найдено: C 73,64; 73,63; H 8,82; 8,76%. $C_{18}H_{26}O_3$. Вычислено: C 74,44; H 9,02%.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 120—121° (из метанола), λ_{max} 368 $m\mu$ (гептан). Найдено: N 12,12; 12,16%. $C_{24}H_{30}N_4O_6$. Вычислено: N 11,90%.

Дикетоны (IV), (V) и (VI) при стоянии легко подвергаются окислению.

ВЫВОДЫ

Осуществлено алкилирование дигидрорезорцина разветвленными аллильными бромидами.

Полученные 2-алкилпроизводные (IV), (V) и (VI), а также их энолацетаты (VII), (VIII) и (IX) обладают антигельминтным действием. Наибольшую антигельминтную активность проявил энолацетат (IX).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Институт малярии, медицинской
паразитологии и гельминтологии
Минздрава СССР

Поступило
16.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Б. П. Гусев и В. И. Гунар, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1267.
2. А. И. Кротов, Мед. паразитология и паразитарн. биол., № 5, 387—395 (1953); № 2, 99 (1955).
3. А. И. Кротов, Мед. паразитология и паразитарн. биол., № 2, 185 -193 (1957); Мед. паразитология и паразитарн. биол., № 3, 284 (1957).
4. M. C. McCowen, M. E. Collender, M. C. Brandt, Amer. J. Trop. Med. a. Hyg **6**, N 5, 894 (1957).
5. N. W. Frey, C. Swarzwelder, R. Lampert, S. H. Abadie, C. B. Carson, Amer. J. Trop. Med. a. Hyg. **6**, N 5, 890 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

М. И. БАТУЕВ, А. А. АХРЕМ и А. Д. МАТВЕЕВА

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНОЛОВ И ИХ АЦЕТАТОВ

Различие осевых *(a)* и экваториальных *(e)* замещений в циклогексановом кольце показывает, что в действительности число возможных изомеров в ряду дизамещенных циклогексанолов больше, чем это допускалось ранее представлениями о цис-транс-изомерии. В соответствии с этим, например для 2-метил-1-винилциклогексанола, следует ожидать при креслообразной форме циклогексанового кольца * две цис-конформации *(ae, ea)* и две транс-конформации ** *(aa, ee)*, вместо одной цис- и одной транс-конфигурации, предсказываемых прежними представлениями о цис-транс-изомерии [1].

В силу неодинаковой степени устойчивости разных конформаций, а также вследствие некоторых других факторов далеко не все из возможных конформаций осуществляются и в действительности в газообразной и жидкой фазах преобладают лишь устойчивые из них — преимущественные [1]; в кристаллическом состоянии, по-видимому, имеется лишь одна конформация. Физические свойства и реакционная способность функциональной группы зависят от положения ее в конформации — осевого или экваториального. Это положение иногда удается установить химическим путем, но часто это под силу только физическим методам исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе нами предпринято оптическое определение конформаций: цис- и транс-2-метил-1-винилциклогексанолов (I), (II), их ацетатов (III) и (IV), ацетатов (V) и (VI), полученных из цис- и транс-

* В таутомерной смеси с креслообразной формой циклогексана и его замещенных существует ваннообразная их форма, содержание которой при комнатной температуре весьма незначительно, но оно растет с повышением температуры [1].

** В статье конформации определяются по взаимному положению наибольших заместителей, в данном случае— метильной и винильной групп.

2-метил-1-этинилциклогексанолов, винилциклогексанола (VII) и его ацетата (VIII), этинилциклогексанола (IX) и его ацетата (X). Ацетиленовые спирты, полученные по реакции Фаворского, гидрировались над палладиевым катализатором до соответствующих виниловых спиртов. Часть ацетиленовых спиртов ацетилировалась и затем подвергалась селективному гидрированию до соответствующих этиленовых ацетатов. Ацетиленовые спирты предварительно разделялись на цис- и транс-изомеры в случаях, где имела место цис-транс-изомерия. Схема синтеза [2]:

$$R_1R_2C{=}O \xrightarrow{C_2H_2} R_1R_2C(OH){-}C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2;\ Pd/CaCO_3} R_1R_2C(OH){-}CH{=}CH_2$$

$$R_1R_2C(OH){-}C{\equiv}CH \xrightarrow{Ac_2O} R_1R_2C(OAc){-}C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2;\ Pd/CaCO_3} R_1R_2C(OAc){-}CH{=}CH_2,$$

где R_1, $R_2{=}CH_2(CH_2)_3CH_2$ и $-CH(CH_3)(CH_2)_3CH_2-$

Физические свойства полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физические свойства исследуемых орто-гем- и гем-замещенных циклогексанов

Номер соединения	Наименование соединения	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено
I	Цис-2-метил-1-винилциклогексанол	70—71 (9)	0,9398	1,4780	42,17	42,74
II	Транс-2-метил-1-винилциклогексанол	67—68 (10)	0,9318	1,4745	42,26	42,74
III	Ацетат цис-2-метил-1-винилциклогексанола	85—86 (12)	0,9786	1,4620	51,12	52,18
IV	Ацетат транс-2-метил-1-винилциклогексанола	86—87 (11)	0,9752	1,4605	51,16	52,18
V	Ацетат из цис-2-метил-1-этинилциклогексанола	88—89 (9)	0,9991	1,4657	49,87	50,39
VI	Ацетат из транс-2-метил-1-этинилциклогексанола	85 (9)	0,9897	1,4650	50,69	50,39
VII	1-Винилциклогексанол	58—59 (8)	0,9890	1,4750	36,02	38,12
VIII	Ацетат винилциклогексанола	71—72 (8)	0,9820	1,4590	48,03	47,37
IX	1-Этинилциклогексанол	61—62 (8)	1,0070	1,4810	35,04	36,52
X	Ацетат этинилциклогексанола	79—80 (8)	1,0068	1,4658	45,65	45,77

Спектры комбинационного рассеяния света снимались в жидкой фазе на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой и на спектрографе Хильгера Е 612 от возбуждающей синей линии 4358 Å ртутной лампы *:

цис-2-метил-1-винилциклогексанол (I), $\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 170(1), 181(1), 251(2дв), 273(3*), 284(3*), 299(2дв), 363(3), 353(2р), 376(3ш), 433(4*), 443(4р*), 452(4*), 499(6дв, ш), 532(0*), 546(3*ш), 566(0**), 579(3**), 680(2**), 695(9*), 711(2*), 801(3), 821(2р), 839(5р), 865(4), 890(1), 925(3*), 936(1*), 957(2), 981(6*), 998(6*), 1014(1*), 1043(2**), 1056(3**), 1081(4**), 1113(1**), 1137(1**), 1155(5**), 1177(5**), 1222(3дв), 1261(7ш*), 1278(1*), 1303(7ш), 1333(1*), 1343(3*), 1355(3*), 1414(2), 1443(10*), 1455(6*), 1469(3*), 1633(9**), 1643(5**), 1654(3**), 2101(1), 2263(2ш), 2857(7*), 2872(4*), 2895(3р*), 2931(10*ш, дв), 2984(3*), 3022(3*), 3089(3), 3293(0), 3320–3560(4, полоса), 3590(0), 3602(3), 3616(1), 3622(0). (Имеются остатки исходного цис-2-метил-1-этинилциклогексанола; линии этих остатков: 2101, 3293 и др.).

* Обозначения при интенсивностях: ш — широкая линия, р — резкая линия, дв — двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на фоне, общем с соседними линиями, обозначенными тем же числом звездочек.

транс-2-метил-1-винилциклогексанол (II) $\Delta\nu$ см$^{-1}$: 165(0), 175(0), 243(3*), 257(3*), 276(2*), 287(3*), 299(3*), 319(2), 354(1), 377(4), 425(4), 460(7), 496(4*), 511(4*), 548(3**ш), 567(3**ш), 594(4**ш), 693(3), 713(8), 803(3), 831(6), 865(4), 893(1), 920(4), 961(4*), 979(5*), 997(6*), 1063(6), 1082(1), 1098(2*), 1113(2*), 1122(2*), 1158(5**), 1184(3**), 1224(4), 1264(6ш), 1298(6ш), 1349(5ш), 1409(5ш), 1436(8*р), 1446(8*р), 1456(3*р), 1468(3*), 1633(1), 1644(9), 1655(1), 2104(1), 2659(1ш), 2852(8*), 2867(8*), 2903(3*), 2921(10*), 2938(10*), 2964(3*), 2982(3*), 3009(7), 3089(3), 3314(0), 3110 — 3560(4, полоса), 3591(0), 3601(1), 3616(3), 3623(0). (Имеются остатки исходного транс-2-метил-1-этинилциклогексанола; линии этих остатков: 2104, 3314 и др.).

Ацетат цис-2-метил-1-винилциклогексанола (III) (смесь конформаций транс-ee, транс-aa и др.), $\Delta\nu$ см$^{-1}$: 96(1), 128(1), 185(1), 293(3), 242(0), 256(3), 278(3), 319(4), 334(5*), 342(5*), 352(1), 363(1), 374(3), 416(3), 434(4), 469(3), 488(3*), 501(3*), 510(3*), 558(2), 574(2), 592(4), 614(1*), 630(2*), 644(4*), 653(3*), 674(3дв), 704(3дв), 737(1), 755(1), 792(4*), 803(4*), 812(4*), 823(4*), 859(7**), 867(3**), 957(1р), 969(5*), 980(5*), 992(5*), 1002(7*), 1015(2*), 1063(5*), 1093(4*), 1104(2*), 1127(5**), 1151(5**), 1164(6**), 1177(6**), 1194(0), 1228(3*), 1270(7*), 1280(4*), 1301(7**), 1313(7**), 1348(3), 1418(3ш, дв), 1443(8*), 1453(8*), 1463(3*), 1473(5*), 1632(1**), 1637(6**), 1646(5**), 1655(1**), 1722(1*), 1734(3*), 1744(3*), 1753(1*), 2100(1**), 2113(3**), 2126(1**), 2858(6*дв), 2899(1*), 2911(2*), 2932(10*), 2943(10*), 2956(4*), 2981(4*), 3011(4*), 3025(3*), 3038(3*), 3076(1**), 3088(3**), 3101(3**), 3262(1*), 3283(1*), 3306(2*), 3314(1*). (Имеются остатки этинильных соединений; линии этих остатков: 2100, 2113, 2126, 3262, 3283, 3306, 3314 и др).

Ацетат транс-2-метил-1-винилциклогексанола (IV) (смесь конформаций цис-ea, цис-ae и др), $\Delta\nu$ см$^{-1}$: 89(6ш), 126(2), 196(1), 217(3*), 229(3*), 247(3*), 262(3*), 274(3*), 312(2**), 340(1**), 372(3*), 380(3*), 395(1), 434(4дв), 465(6дв), 484(2), 510(3дв), 529(1), 546(1), 562(4), 574(3), 596(1), 611(7*), 619(6*), 628(5*), 636(2*) 645(3*), 654(3*), 722(1**), 737(4**), 751(3**), 793(5дв), 832(6), 860(5дв), 869(2), 878(6), 886(2), 908(6), 924(3дв), 950(2), 960(2р), 977(3*), 988(3*), 999(7*), 1008(1*), 1058(1), 1073(6ш, дв), 1114(1), 1129(2), 1143(5дв), 1163(5*), 1180(4*), 1212(1), 1274(7ш), 1305(6ш), 1331(1*), 1344(2*); 1353(5*), 1419(6), 1436(3*р), 1444(8*), 1451(6*), 1461(3*), 1470(2*), 1479(1*р), 1630(1**), 1637(6**), 1645(5**), 1724(1), 1734(2*), 1743(4*), 1752(1), 2103(1**), 2113(5**), 2122(1**), 2772(3*), 2859(6*дв), 2895(3*), 2917(3*), 2930(10*), 2942(8*), 2972(6*), 2984(6*), 3016(5*), 3030(5*), 3081(4**), 3094(6**), 3102(1**), 3271(0*), 3284(0*), 3305(0*), 3314(1*). (Имеются остатки этинильных соединений, линии этих остатков: 2103, 2113, 2122, 3271, 3284, 3305, 3314 и др.).

Ацетат из цис-2-метил-1-этинилциклогексанола (V) (смесь конформаций транс-ee, транс-aa и др.), $\Delta\nu$ см$^{-1}$: 85(2*), 101(2*), 116(3**), 124(3**), 134(3**), 157(3*), 172(2*), 182(1*), 219(1**), 229(3**дв), 243(1**), 253(3**), 263(0), 273(0), 304(0), 317(3*дв), 342(3*дв), 375(3), 390(0), 413(3дв), 433(3), 465(4), 523(2), 557(4*дв), 570(1*), 585(0р), 631(1*р), 637(2*р), 644(6*), 651(4*), 722(3дв), 803(3), 820(2*), 836(2*), 854(6*р), 861(6*р), 877(0), 908(4), 936(3дв), 962(1), 984(4*), 996(6*), 1006(3*), 1021(1), 1044(0), 1064(5), 1095(2), 1127(6дв), 1171(6ш, дв), 1228(6*), 1237(2*), 1249(1*), 1269(5**), 1280(2**), 1332(1), 1345(5*), 1356(5*), 1443(8**), 1451(8**), 1459(4**), 1473(2**), 1721(1*), 1732(2*), 1742(3*), 1754(1*), 2096(1**), 2105(10**), 2118(9**), 2129(1**), 2853(5*дв), 2901(4*), 2916(4*), 2931(10*), 2940(10*), 2965(2*), 2979(3*), 2990(2*), 3064(1**), 3077(3**), 3101(1**), 3267(1*), 3286(1*), 3304(4*), 3316(2*).

Ацетат из трас-2-метил-1-этинилциклогексанола (VI) (смесь конформаций цис-ea, цис-ae и др.), $\Delta\nu$ см$^{-1}$: 89(1), 118(1), 129(1), 136(0), 159(0), 177(0), 207(0), 220(3), 233(1), 243(1*), 250(3*), 262(1*), 312(1), 332(2), 372(2), 396(4), 449(0), 465(4), 485(2), 510(1), 572(4дв), 606(0), 615(1*), 624(7*), 633(1*), 646(2), 659(0), 670(2), 695(1), 725(1), 743(3дв), 761(1), 791(3*), 803(1*), 821(1**), 829(6**), 839(1**), 865(2*), 879(2*), 891(2*), 908(5дв), 965(1), 979(3*), 993(1р*), 1003(5*), 1014(2*), 1045(3), 1061(1*), 1077(3*), 1120(2), 1141(1), 1156(1), 1168(2*), 1173(2*), 1235(2), 1247(1), 1260(2), 1273(6дв), 1322(1), 1331(1), 1345(4*р), 1360(4*р), 1420(1), 1439(8*), 1449(8*), 1456(3*), 1467(3*), 1725(1**), 1733(3**), 1744(4**), 1753(1**), 2097(1*), 2107(10*), 2117(9*), 2126(1*), 2851(6), 2864(6), 2916(2*), 2929(10*), 2941(10*), 2950(10*), 2968(3*), 2986(3*), 3003(1*), 3064(1**), 3082(3**), 3104(1**), 3271(1*), 3289(1*), 3305(3*), 3317(1*).

1-Винилциклогексанол (VII), $\Delta\nu$ см$^{-1}$: 163(1), 213(2*), 231(2*), 245(2*), 278(4**), 290(4**), 299(2**), 310(5**), 339(0), 371(4*), 386(1*), 425(4ш, дв), 478(1), 490(1), 516(4), 537(0), 558(0), 571(2*), 586(0*), 598(0), 606(2), 658(2), 700(4*дв), 717(4*р), 727(9*), 823(2**), 835(8**), 852(3), 905(3*), 921(3*), 940(4*), 958(5*), 968(5*), 1022(7**), 1035(7**), 1055(7р**), 1065(7р**), 1079(4**), 1152(4*дв), 1173(4*), 1185(4*), 1223(2), 1269(9ш, дв), 1301(7), 1349(6), 1405(6*), 1418(6*), 1430(7р*), 1438(10*р), 1447(10*р), 1465(2*), 1632(9**), 1643(6**), 2666(3*), 2681(2*), 2806(2**), 2857(6**), 2893(5**), 2936(10**ш), 2981(1), 3009(4ш), 3089(3ш), 3265(2), 3290—3560 (3, полоса), 3580(1*), 3600(3*), 3615(2*), 3626(0*).

Ацетат винилциклогексанола (VIII), $\Delta\nu$ см$^{-1}$: 155(1), 169(1), 204(0), 216(3*), 226(4*), 276(1**), 287(5**), 298(4**), 338(0р), 357(5*), 367(6*), 377(5*), 411(2), 444(3*), 454(3*), 473(3**), 481(3**), 506 (1*р), 513(3*), 525(3*), 532(3**), 547(3**), 564(3**), 579(2**), 605(2*), 614(6*), 625(5*), 642(4*), 654(1), 667(6ш, дв), 711(0), 726(0), 736(6*), 744(6*), 755(2*), 770(2**), 782(3**), 818(8р), 849(8р), 882(2), 892(6), 910(2),

927(2), 945(4*), 959(4*), 1013(2*), 1034(9*), 1074(5дв), 1114(0), 1134(5*), 1144(5*), 1155(5*), 945(4*), 959(4*), 1013(2*), 1034(9*), 1074(5дв), 1114(0), 1134(5*), 1144(5*), 1155(5*), 1166(1), 1264(4* дв), 1280(9*дв), 1309(5), 1328(0), 1337(1), 1350(4дв), 1370(0), 1415(7), 1436(6*), 1449(10*), 1456(1*), 1468(1*), 1634(9**), 1644(8**), 1652(1**), 1723(1*), 1732(4*), 1742(4*), 1750(1*), 2103(1**), 2111(3**), 2122(1**), 2630(1), 2653(2), 2679(1), 2830(1*), 2848(4*р), 2857(6*), 2866(9*), 2894(4*), 2903(3*), 2933(10*р), 2944(10*р), 2977(4*), 2988(4*), 3002(0*), 3017(8*), 3030(3*), 3089(5**), 3096(2**), 3103(1**), 3265(0*), 3286(0*), 3303(1*), 3321(0*). (Имеются остатки этинильных соединений; линии этих остатков: 2103, 2111, 2122, 3265, 3286, 3303, 3321 и др.).

1-Этинилциклогексанол (IX,) $\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 75(1), 85(1), 130(7*), 161(9*ш, дв), 171(*), 215(7**ш, дв), 224(1**), 256(6), 314(1), 334(6*), 349(1*), 381(5), 431(5), 459(5), 526(4), 539(0), 555(4), 613(6*), 629(2*), 640(2*), 650(2*), 678(9*), 714(5), 752(1), 790(2), 829(7*), 837(2*), 854(5), 905(4), 947(4), 967(4), 1035(8), 1061(7*), 1075(2*), 1086(2*), 1139(3), 1164(4*дв), 1183(3*), 1264(7**), 1279(3**), 1317(2), 1340(5*), 1352(5*), 1438(10**), 1449(10**), 1468(2**), 1704(1), 2100(10*), 2118(9*), 2656(2**), 2668(2**), 2684(2**), 2856(10*), 2864(10*), 2923(6*), 2938(10*), 2956(10*). 2968(3*), 3268(0**), 3286(2**), 3305(4**), 3316(3**), 3250—3590(2, полоса), 3566(1), 3596(3), 3611(2), (1704 обертон от 854).

Ацетат этинилциклогексанола (X), $\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 76(1), 86(1), 132(4*), 164(4*), 176(2*), 222(5**), 254(3**), 285(0), 301(7), 326(3дв) 355(1), 399(3), 433(3), 447(3), 479(1), 510(2), 532(1), 546(3дв), 566(5), 637(6), 668(8), 686(0), 705(0), 716(1*), 727(3*), 746(3*), 820(3), 832(5), 849(4), 880(5*), 892(4*), 917(1**), 930(1**), 940(0), 951(3*), 963(3*), 1009(1), 1020(5*), 1029(10*р), 1039(5*), 1074(6), 1103(2*), 1118(2*), 1133(2**), 1144(2**), 1155(2**), 1202(12), 1265(5*), 1279(5*), 1320(0), 1349(4), 1433(2*), 1448(8*ш), 1468(1*), 1732(5**), 1745(6**), 1755(1**), 2104(10*), 2115(9*), 2124(3*), 2831(0), 2851(5*), 2867(5*), 2879(1*), 2926(3*), 2942(10*), 2956(3*), 2986(3*дв), 3263(1**), 3282(1**), 3303(3**), 3316(2**).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как нами отмечалось в предыдущих работах [1], пульсирующая частота транс-орто-замещенных циклогексанов, как правило, выше, чем у соответствующих цис-орто-замещенных. У исследуемых соединений (I) и (II) в области частот пульсирующих колебаний креслообразной формы циклогексанового кольца наблюдается по две частоты, каждая из них по интенсивности резкая в спектре одного вещества и ослаблена в спектре другого. Интенсивная частота наиболее высокая [713(8)] у (II), что указывает на транс-конфигурацию этого соединения, тогда как (I) с более низкой интенсивной частотой [695(9)] обладает в согласии со сказанным выше цис-конфигурацией. Ослабленные по интенсивности частоты свидетельствуют о наличии подмеси одного вещества в другом (*см*$^{-1}$):

(I) Цис-2-метил-1-винилциклогексанол 695(9), 711(2)
(II) Транс-2-метил-1-винил-циклогексанол 693(3), 713(8)

Цис-соединение может существовать в двух конформациях — *ae* и *ea*, транс-соединение — также в двух конформациях — *aa* и *ee* (см. схемы в начале статьи). Из общих соображений энергетически выгодными из этих конформаций представляются конформации с экваториальным положением наибольших заместителей в кольце (в данном случае — винильной и метильной групп). В цис-соединении такой конформацией является *ea*, в транс-соединении — *ee*. Однако различного рода факторы (например образование межмолекулярной водородной связи и т. п.) могут вносить те или иные коррективы в это положение, что, по-видимому, имеет место и в рассматриваемом случае.

Соединения (I) и (II) образуют межмолекулярную водородную связь, о чем свидетельствует размытая в полосу и смещенная в низкочастотную сторону спектра частота колебания гидроксильной группы (фиг. 1). С высокочастотной стороны этой полосы имеются отдельные линии, относящиеся к частотам колебаний как концевых гидроксилов ассоциированных комплексов, так и не включенных в водородную связь отдельных молекул. Как нами показано [1], частота колебаний экваториального гид-

роксила ниже частоты колебаний осевого гидроксила, а под влиянием межмолекулярной водородной связи размытая полоса частоты экваториального гидроксила шире и более значительно смещена в сторону низких частот, чем у осевого гидроксила. В спектрах соединений (I) и (II) более размыта в полосу и более смещена в низкочастотную сторону частота колебаний гидроксильной группы у цис-соединения (I), чем у транс-соединения (II): у (I) полоса расположена в интервале ~3320—3560 $см^{-1}$, ширина ее составляет ~240 $см^{-1}$, у (II) полоса расположена в интервале ~3410—3560 $см^{-1}$, ширина ее составляет ~150 $см^{-1}$. Частота наиболее интенсивной линии с высокочастотной стороны полосы гидроксильной группы более низкая (3602 $см^{-1}$) у соединения (I), чем у соединения (II) (3616 $см^{-1}$). В соответствии со сказанным выше преимущественной конформацией в (I) является конформация *ае* с экваториальным положением гидроксила, в (II) — конформация *ее* с осевым положением гидроксила. Подмеси конверсионных изомеров [*еа* в (I) и *аа* в (II)] невелики, если учесть, что подмесь (II) в (I) и (I) в (II) также сказывается в наличии в спектре (I) более слабой по интенсивности частоты 3616 $см^{-1}$ (эпимера *ее*), а в спектре (II) слабой по интенсивности частоты 3601 $см^{-1}$ (эпимера *ае*):

Конформация *ае* в (I) (экваториальный гидроксил) 3602(3) $см^{-1}$	Конформация *еа* в (I) (осевой гидроксил) 3616 (1) $см^{-1}$
Конформация *ее* в (II) (осевой гидроксил) 3616(3) $см^{-1}$	Конформация *аа* в (II) (экваториальный гидроксил) 3601(1) $см^{-1}$

Отметим, что характер замещения при углероде, несущем гидроксильную функцию, усиливает кислые свойства гидроксила в ряду от 2-метил-1-этилциклогексанола к 2-метил-1-этинилциклогексанолу, что проявляется в снижении частоты колебаний гидроксила [1]:

	CH_3, C_2H_5, OH	CH_3, $CH{=}CH_2$, OH	CH_3, $C{\equiv}CH$, OH
Экваториальный OH	3604 $см^{-1}$	3602 $см^{-1}$	3600 $см^{-1}$
Осевой OH	3619 $см^{-1}$	3616 $см^{-1}$	3614 $см^{-1}$

Химически это сказывается на увеличении скорости ацетилирования в той же последовательности, при этом экваториальный гидроксил (более кислый и характеризующийся в связи с этим более низкой частотой колебаний) ацетилируется легче осевого [2]. Подмеченная закономерность находится в согласии с данными, опубликованными ранее по кинетике гидролиза сложных эфиров ацетиленовых спиртов [3].

Рассматривая (I) и (II) как замещенные этилены, можно заключить, что циклогексановое кольцо относится к той группе заместителей, которые повышают частоту колебаний двойной связи в этилене, причем в случае экваториального положения винильного радикала это повышение более значительно (конформация *ее* — 1644(9) $см^{-1}$), чем в случае осевого (конформация *ае* — 1633 (9) $см^{-1}$). Наличие каждой из этих частот с ослабленной интенсивностью в спектре другого образца [1643 (5) в (I) и 1633 (I) в (II)] указывает на подмесь их друг в друге, а также на возможное наличие в незначительном количестве в (I) конверсионного изо-

мера *ea*, а в (II) — в весьма незначительном количестве конверсионного изомера *aa* (фиг. 2):

Конформация *ae* в (I) (осевой винил) 1633(9) $см^{-1}$	Конформация *ea* в (I) (экваториальный винил) 1643(5) $см^{-1}$
Конформация *ee* в (II) (экваториальный винил) 1644(9) $см^{-1}$	Конформация *aa* в (II) (осевой винил) 1633(1) $см^{-1}$

Отметим, что в спектре (I) частота 711 (2) ослаблена по интенсивности в большей степени, чем частота 1643 (5), а в спектре (II), напротив, частота 1633 (1) ослаблена по интенсивности в большей степени, чем 693 (3). Это обстоятельство указывает, по-видимому, на то, что в (I) непреимущественные конформации появились, главным образом за счет конверсии *ea*⇄*ae*, а в (II), главным образом за счет подмеси в нем (I).

Спектры растворов (I) и (II) в четыреххлористом углероде (10% по объему) показывают, что межмолекулярные водородные связи в этих условиях рвутся: размытая полоса O—H в спектре исчезает, остается практически одна линия с высокочастотной стороны этой полосы, относящаяся к гидроокислам мономерных молекул. В спектре раствора (I) сохраняются частоты 3602 $см^{-1}$ и 1633 $см^{-1}$ (частоты 3616 и 1643 $см^{-1}$ теряются в фоне), а в спектре раствора (II) сохраняются частоты 3616 и 1644 $см^{-1}$ (частоты 3601 и 1633 $см^{-1}$ теряются в фоне). Отсюда следует, что указанное растворение, приводящее к разрыву межмолекулярных водородных связей, не приводит к существенной конверсии уже имевшейся преимущественной конформации ее в (II) (для этой конверсии нет существенных оснований ввиду значительной энергетической предпочтительности конформации *ee* сравнительно с *aa*), как и к существенной конверсии преимущественной конформации *ae* в (I).

Отметим, что в 1-винилциклогексаноле (VII) возможны две конформации — *ea* (—$CH{=}CH_2$ экваториальный, OH — осевой) и *ae* (—$CH{=}CH_2$ осевой, OH — экваториальный),

(VII) *ea* (VII) *ae*

Казалось бы, что по правилу Бартона в данном случае должна резко преобладать конформация *ea*. Однако сдвоенность частот колебаний винильной группы и не включенных в водородную связь гидроксильных групп при близости интенсивностей этих раздвоенных частот указывает на то, что в (VII) присутствуют обе конформации в значительных количествах, причем конформация *ae* все же несколько более предпочтительна, на что указывает несколько бо́льшая интенсивность частот колебаний связей C=C и O—H (не включенных в водородную связь) в конформации *ae* сравнительно с конформацией *ea* ($см^{-1}$):

	Конформация *ea* в (VII) (винил экваториальный, гидроксил осевой)	Конформация *ae* в (VII) (винил осевой, гидроксил экваториальный)
C=C	1643 (6)	1632 (9)
O—H (не включенный в водородную связь)	3615 (2)	3600 (3)

Некоторое преобладание конформации *ae* в нарушение правила Бартона определяется, вероятно, более сильной межмолекулярной водородной связью при экваториальном положении гидроксильной группы [1]. Полосы гидроксильных групп, включенных в водородную связь, присутствующих в (VII) обеих конформаций, накладываются друг на друга, охватывая область 3290—3560 $см^{-1}$ (фиг. 3).

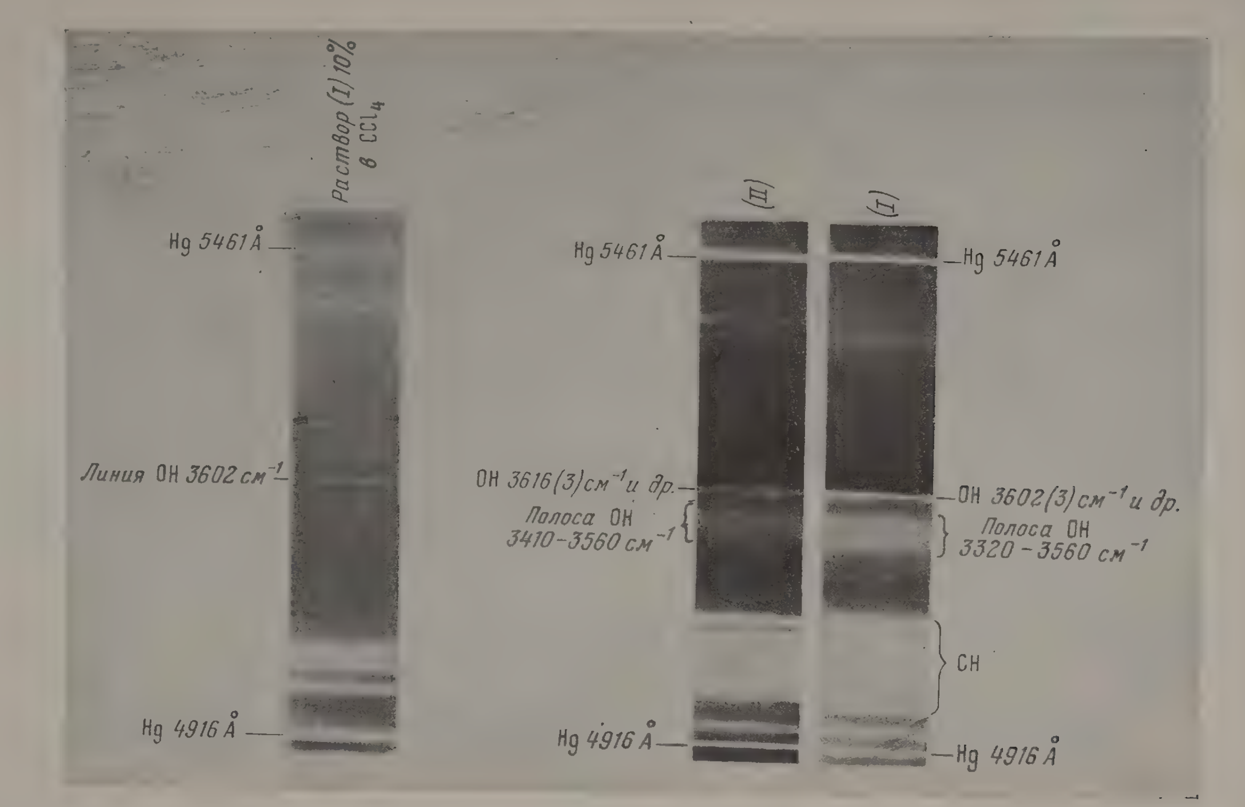
В спектрах ацетатов (III) и (IV) в характеристической области частот колебаний карбонильной группы имеются две сравнительно интенсивные частоты ~1733 и ~1743 $см^{-1}$, расположенные на общем фоне, причем частота 1743 $см^{-1}$ несколько более интенсивная, чем 1733 $см^{-1}$. В области частот этиленовой связи в спектрах (III) и (IV) имеются также по две частоты, расположенные на общем фоне ~1637 и 1647 $см^{-1}$, причем несколько более интенсивной частотой как у (III), так и у (IV) является частота ~1637 $см^{-1}$.

Согласно изложенному выше, при исследовании (I) и (II), а также [1] карбонильная группа и этиленовая связь экваториально расположенных заместителей характеризуются более высокими частотами колебаний, чем когда эти заместители находятся в осевом положении. Отсюда можно заключить, что в несколько преимущественной конформации как в (III), так и в (IV) заместитель — $O—CO—CH_3$ находится в экваториальном положении, а заместитель — $CH=CH_2$ — в осевом. Каковы же эти конформации?

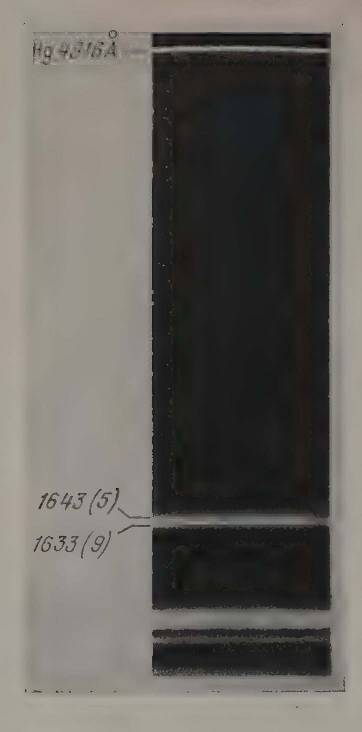
При получении (III) путем ацетилирования цис-2-метил-1-этинилциклогексанола с преимущественной в нем конформацией *ae* с последующим селективным гидрированием тройной связи до двойной в (III) новый наибольший заместитель ($O—CO—CH_3$), занимая место гидроксила в конформации цис-*ae* исходного вещества, оказывается в ацетате (III) уже в экваториальном положении. Но конфигурация определяется нами по взаимному положению наибольших заместителей, а таковыми в (III) в орто-положении являются заместители — $O—CO—CH_3$ и —CH_3. Следовательно, (III) необходимо рассматривать уже как соединение, имеющее не цис-, а транс-конфигурацию с преимущественной в ней конформацией *ee*. Преимущественное значение *ee* в (III) соответствует полученным оптическим данным и правилу Бартона [1].

При получении (IV) путем ацетилирования транс-2-метил-1-этинилциклогексанола с преимущественной в нем конформацией *ee* с последующим селективным гидрированием тройной связи до двойной в (IV) новый наибольший заместитель (—$O—CO—CH_3$), занимая место гидроксила в конформации транс-*ee* исходного вещества, оказался бы в (IV) в осевом положении. По правилу Бартона, эта конформация с осевым положением наибольшего заместителя оказывается неустойчивой и должна конвертироваться в конформацию *aa*, если определять ее по прежним заместителям — винильной и метильной группам. Но конфигурация определяется нами по взаимному положению наибольших заместителей в(IV), а таковыми в (IV) в орто-положении оказываются заместители —$O—CO—CH_3$ и CH_3. Поэтому (IV) следует рассматривать как соединение с конформацией *ea* цис-конфигурации; преимущественное значение этой конформации в (IV) соответствует полученным оптическим данным и правилу Бартона.

Как показывают приведенные выше оптические данные, в (III) и (IV) кроме несколько более преимущественных конформаций в значительном количестве присутствуют другие — с осевым положением заместителя —$O—CO—CH_3$ [в (III) и (IV) частоты ~1734 $см^{-1}$] и с экваториальным положением заместителя —$CH=CH_2$ [в (III) и (IV) частоты ~1647 $см^{-1}$]. Ими могут быть как в (III), так и в (IV) конформации транс-*aa*, цис-*ae*. Каковы причины их появления в данном случае? Прежде всего следует отметить, что в исследуемом случае разница в величине групп —$CH=CH_2$ и —$O—CO—CH_3$ не настолько резкая (вер-



Фиг. 1 Спектры комбинационного рассеяния света цис-2-метил-1-винилциклогексанола (I), транс-2-метил-1-винилциклогексанола (II) и раствора (I) 10% в CCl_4 в области гидроксильной группы



Фиг. 2. Спектр комбинационного рассеяния света цис-2-метил-1-винилциклогексанола (I) в области двойной связи

Фиг. 3. Спектры комбинационного рассеяния света 1-винилциклогексанола (VII) и 1-этинилциклогексанола (IX)

нее, ни одна из этих частиц не настолько мала по сравнению с другой), чтобы правило Бартона не нарушалось; оказывающийся в осевом положении наибольший заместитель в результате ацетилирования осевого гидроксила не обязательно вызывает конверсионный переход в изомер с экваториальным положением наибольшего заместителя; напротив, оказывающийся в экваториальном положении наибольший заместитель в результате ацетилирования экваториального гидроксила вследствие тех или иных флюктуаций в условиях его существования может в данном случае переходить путем конверсии в изомер с осевым положением наибольшего заместителя.

Кроме того, ацетилируемые исходные вещества при получении как (III), так и (IV) существуют не строго в одной конформации, а с подмесью соответствующих эпимеров и конверсионных изомеров [1]. В результате всего этого при указанной в данном случае не строгой выполнимости правила Бартона и происходит как в (III), так и в (IV), наряду с образованием несколько более преимущественных конформаций, также и конформаций цис-*ae* и транс-*aa* ($см^{-1}$):

	Конформация транс-*ee* в (III) ($-O-CO-CH_3$ экваториальный, $-CH-CH_2$ осевой)	Конформация транс-*aa* в (III) ($-O-CO-CH_3$ осевой, $-CH=CH_2$ экваториальный)
C=O	1744 (3)	1734 (3)
C=C	1637 (6)	1646 (5)

	Конформация цис-*ea* в (IV) ($O-CO-CH_3$ экваториальный, $-CH=CH_2$ осевой)	Конформация цис-*ae* в (IV) ($-O-CO-CH_3$ осевой, $-CH=CH_2$ экваториальный)
C=O	1743 (4)	1734 (2)
C=C	1637 (6)	1647 (5)

(III) Транс-*ee* ⇄ (III) Транс-*aa*

(IV) Цис-*ae* ⇄ (IV) Цис-*ea*

Оптические данные в отношении ацетата винилциклогексанола (VIII) подтверждают, что в рассматриваемом случае различие в величине заместителей ($-HC=CH_2$ и $-O-CO-CH_3$) не настолько велико, чтобы правило Бартона отчетливо проявлялось. В этом соединении при креслообразной форме циклогексанового кольца могут быть две конформации, одна —*ea* ($-O-CO-CH_3$ экваториальный, $-CH=CH_2$ осевой), другая *ae* ($-O-CO-CH_3$ осевой, $CH=CH_2$ экваториальный):

(VIII) *ae* ⇄ (VIII) *ea*

Наличие в (VIII) этих обеих конформаций подтверждается сдвоенными частотами для C=O и C=C, а также для частоты пульсирующего колебания кольца. Эти частоты у обеих конформаций почти равной интенсивности, но все же для конформации *ea* некоторые из них несколько интенсивнее, что свидетельствует о возможном лишь несколько более преимущественном характере этой конформации в рассматриваемом случае ($см^{-1}$):

	Конформация *ea* в (VIII) (C=O экваториальная, C=C осевая)	Конформация *ae* в (VIII) (C=O осевая, C=C экваториальная)
C=O	1742 (4)	1732 (4)
C=C	1634 (9)	1644 (8)
Частота пульсирующего колебания кольца	736 (6)	744 (6)

Введение алкильного заместителя в орто-положение несколько увеличивает возможность образования преимущественной конформации с экваториальным положением —O—CO—CH_3, как это имеет место в (III) и (IV). Сказанное в отношении (VIII) подтверждает возможность отмеченных выше конверсионных переходов в (III) и (IV).

При ацетилировании цис- и транс- 2-метил-1-этинилциклогексанолов получаются соответственно ацетаты (V) и (VI), причем в отношении их конфигураций и конформаций имеют место явления, которые мы отмечали при исследовании (III) и (IV). В этом случае также наблюдается не строгое соблюдение правила Бартона при аналогичных конверсионных переходах вследствие не слишком резкого различия в величине гем-заместителей в (V) и (VI).

Если определять конфигурации по наибольшим заместителям (в данном случае —O—CO—CH_3 и —CH_3), то из оптических данных следует, что в ацетате (V), полученном из цис-2-метил-1-этинилциклогексанола, преимущественной конформацией является транс-*ee* при наличии в большом количестве также и конверсионного изомера транс-*aa*. В ацетате (VI), полученном из транс-2-метил-1-этинилциклогексанола, преимущественной конформацией является цис-*ea* с примесью в значительном количестве также и конверсионного изомера цис-*ae* ($см^{-1}$).

	Конформация транс-*ee* в (V) (—O—CO—CH_3 экваториальный, —C≡CH осевой)	Конформация транс-*aa* в (V) (—O—CO—CH_3 осевой, —C≡CH экваториальный)
C=O	1742 (3)	1732 (2)
C≡C	2105 (10)	2118 (9)
C—H этинила	3304 (4)	3316 (2)

	Конформация цис-*ea* в (VI) (—O—CO—CH_3 экваториальный, —C≡CH осевой)	Конформация цис-*ae* в (VI) (—O—CO—CH_3 осевой, —C≡CH экваториальный)
C=O	1744 (4)	1733 (3)
C≡C	2107 (10)	2117 (9)
C—H этинила	3305 (3)	3317 (1)

(V) Транс-*ee* ⇄ (V) Транс-*aa*

(VI) Цис-*ae* ⇄ (VI) Цис-*ea*

Истинное соотношение между этими конформациями [как и в случаях (III) и (IV)] несколько маскируется присутствием в (V) и (VI) соответствующих эпимеров вследствие наличия в исходных цис- и транс-2-метил-1-этинилциклогексанолах (III′) и (IV′) подмесей одного в другом [1]; после ацетилирования эти подмеси в виде соответствующих эпимеров присутствуют в (V) и (VI).

В ацетиленовом спирте (IX) (см. фиг. 3), как и в (VII), возможны две конформации: *ea*, в которой этинильный заместитель занимает экваториальное положение, гидроксил-осевое, и *ae*, в которой этинил занимает осевое, а гидроксил экваториальное положение. В (X), как и в (VIII), возможны также две конформации: *ea* с экваториальным заместителем C=O и осевым заместителем C≡CH и *ae* с осевым заместителем C=O и экваториальным C≡CH. Однако в отношении этих веществ по тем же причинам, что и для (VII) и (VIII), правило Бартона имеет также не строгий характер: в (IX) лишь сравнительно в незначительной степени можно говорить о преимущественности конформации *ae* (вследствие более сильной межмолекулярной водородной связи при экваториальном гидроксиле), а в (X) — о преимущественности конформации *ea*, как это видно из оптических данных ($см^{-1}$):

	Конформация *ae* в (IX) (этинил осевой, гидроксил экваториальный)	Конформация *ea* в (IX) (этинил экваториальный, гидроксил осевой)
C≡C	2100 (10)	2118 (9)
C—H этинила	3305 (4)	3316 (3)
O—H (не включенный в водородную связь)	3596 (3)	3611 (2)

	Конформация *ea* в (X) (C=O экваториальный, этинил осевой)	Конформация *ae* в (X) (C=O осевой, этинил экваториальный)
C=O	1745 (6)	1732 (5)
C≡C	2104 (10)	2115 (9)
C—H этинила	3303 (3)	3316 (2)

Наличие в (V) и (VI) алкильного заместителя в орто-положени благоприятствует [как соответственно и в (III) и (IV)] некотором сдвигу конверсионного равновесия в сторону транс-*ee* конформаци сравнительно с транс-*aa* конформацией в (V) и в сторону цис-*ea* кон формации сравнительно с цис-*ae* конформацией в (VI).

В области характеристических частот C=C, C=O, C≡C, C—H эт нила, O—H и других в спектрах исследованных веществ, как правил кроме отмеченных нами в тексте интенсивных линий наблюдаются сл бые линии, часто в виде лишь следов, а также частоты в области 820-830 *см*$^{-1}$. Возможно, что все эти частоты относятся к изомерам с ци логексановым кольцом в виде ванны, присутствующим в исследованнь веществах в условиях опыта в незначительном количестве [1]; возмож ны и поворотные изомеры.

Поскольку преимущественные конформации в ацетатах (III) и (IV (транс-*ee* и цис-*ea*) относятся к противоположным конфигурация сравнительно с преимущественными конформациями в исходных цис и транс-2-метил-1-этинилциклогексанолах (III′) и (IV′) (см. табл. 2 при определении конфигурации по наибольшим орто-заместителям, т правило Ауэрса — Скита, если оно имеет физический смысл, примени тельно к (III) и (IV) должно определяться, согласно указанным выш их конформациям, а не по исходным циклогексанолам (III′) и (IV′ Сравнительно с последними оно как бы обращено. Это подтверждаетс (см. табл. 2) данными по температурам кипения: цис-конфигураци (IV) имеют более высокую температуру кипения, чем транс-конфигура ции (III).

Необходимо учесть, что в данном случае для полученных нами (II и (IV) правило Ауэрса—Скита маскируется тем, что эти веществ включают подмеси не только других конформаций, но и подмеси исхо ных веществ (III′) и (IV′) и промежуточных продуктов, так как ацет лирование (III′) и (IV′) и последующее гидрирование, как показыва оптические данные, проведено не до конца: в спектрах (III) и (IV имеются довольно интенсивные частоты в области характеристически частот колебаний тройной связи и др. (см. выше данные о спектра этих соединений). Если это обстоятельство не нарушило правило Ауэр са—Скита в отношении температур кипения, то оно замаскировало е в отношении показателей преломления, что вполне понятно ввиду бол шого значения инкремента рефракции для тройной связи. Вообще сл дует отметить, что с выравниванием по величине орто-заместителей ф

зическое различие между конфигурациями утрачивает свою резкость. Вследствие этого утрачивает свою отчетливость и правило Ауэрса—Скита: температуры кипения, показатели преломления, плотности эпимеров сближаются по величине, а при малом различии благодаря всей совокупности указанных факторов могут иметь даже обращенное значение, что и имеет место в отношении (V) и (VI) (табл. 2).

Таблица 2

Данные к правилу Ауэрса — Скита

Вещества	Конфигурации и преимущественные в них конформации	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	Исходные для (III), (IV) и (V), (VI) вещества	Конфигурации и преимущественные в них конформации	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}
(III)	Транс-*ee*	85—86 (12)	1,4620	(III′)	Цис-*ae* (т. пл. 56—57° С)	70—75 (6)	—
(IV)	Цис-*ea*	86—87 (11)	1,4605	(IV′)	Транс-*ee*	62—65 (6)	1,4780
(V)	Транс-*ee*	88—89 (9)	1,4657				
(VI)	Цис-*ea*	85 (9)	1,4650				

ВЫВОДЫ

1. Каждый из десяти исследованных гем- и орто-гем-замещенных циклогексанолов существует в виде в той или иной степени преимущественной конформации с примесью конверсионных и эпимерных изомеров, на величину которой влияет характер заместителей и другие факторы, например межмолекулярная водородная связь.

2. Правило Бартона по самому его смыслу утрачивает свою силу, если соответствующие заместители не слишком резко отличаются по своей величине; происходит выравнивание долей содержания в смеси конверсионных изомеров. Правило Ауэрса — Скита в связи со всем этим также перестает быть отчетливым и утрачивает свое значение.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР
и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева и И. Н. Назаров, Докл. АН СССР 117, 423 (1957); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1389; М. И. Батуев, А. А. Ахрем, А. Д. Матвеева, А. В. Камерницкий и И. Н. Назаров, Докл. АН СССР 120, 779 (1958); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 556.
2. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, Ж. общ. химии 26, 1186 (1956); 28, 1791 (1958).
3. G. Hennion, F. O. Shea, J. Amer. Chem. Soc. 80, 614 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. Т. ПОРОШИН, Т. Д. КОЗАРЕНКО, В. А. ШИБНЕВ, В. Г. ДЕБАБОВ

ДЕЙСТВИЕ КОЛЛАГЕНАЗЫ ИЗ КУЛЬТУРЫ CLOSTRIDIUM HISTOLYTICUM НА СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПЕПТИДЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ ГЛИЦИНА, *L*-ПРОЛИНА И *L*-ОКСИПРОЛИНА

Изучение белков группы коллагена при помощи коллагеназы, выделенной из Clostridium histolyticum, представляет большой интерес, поскольку она обладает необыкновенно узкой протеолетической специфичностью, расщепляя только белки коллагена. Поскольку последние обладают высоким содержанием глицина, *L*-пролина, *L*-оксипролина, то, очевидно, специфическое действие коллагеназы связано с наличием этого фактора. В ряде работ имеются указания на то, что коллагеназа расщепляет преимущественно связи, образованные аминогруппой глицина и карбоксильной группой *L*-оксипролина [1]. Другим авторам удалось количественно установить, что на аминном конце преобладает глицин, а на карбоксильном конце — различные аминокислоты и лишь очень незначительно преобладает по своему количеству аргинин и оксипролин [2].

Шроэнлоэр с сотрудниками [3] показали, что в продуктах гидролиза коллагена коллагеназой находятся в большом количестве два трипептида: глицил-*L*-пролил-*L*-оксипролин и глицил-*L*-пролил-*L*-аланин, которые включают приблизительно 63% иминокислот, 23% аланина и 14% глицина. Шродер с сотрудниками [4], основываясь на кислом гидролизе коллагена, предположили возможное чередование -Гли- Про- -Оксипро- Гли-, как структурную единицу молекулы.

Грасманн с сотрудниками [4] выделили интересный фрагмент, богатый глицином, пролином и оксипролином, который, с точки зрения количественных соотношений аминокислот, может соответствовать вышеприведенному предположению Шродера. В этом плане интересна работа по синтезу возможных субстратов для коллагеназы. Как сообщили Хейне и Леглер [5], осуществлен синтез двух субстратов: амида карбобензокси-аланил-глицил-пролина и амида карбобензокси-пролил-аланил-глицил-пролина. Нагаи и Нода [6] сообщили о гидролитическом расщеплении коллагеназой поли-(пролил-лейцил-глицина) и амида глицил-пролил-лейцил-глицил-пролина. Однако все они содержат помимо глицина и иминокислот другие аминокислоты. Нам казалось очень интересным проверить действие коллагеназы на пептиды типа, выделенного Грасманном [4] и Шродером [3], т. е. содержащие только глицин, *L*-пролин и *L*-оксипролин. Для этой цели нами были синтезированы сами пептиды и их производные (таблица). Методы синтеза и характеристика соединений будут даны в следующем сообщении. При гидролизе использовалась коллагеназа, которая не обладала неспецифической протеолитической активностью; последняя определялась по расщеплению нативных и денатурированных нагреванием альбумина сыворотки лошади, гемоглобина и казеина [1]. Активность полученного препарата коллагеназы измерялась по скорости падения вязкости растворов проколлагена [1]. Кроме того, активность фермента была испытана на синтезированном амиде карбобензокси-*d*,*L*-аланил-глицил-*L*-пролина. Оказалось, что метиловый эфир карбобензокси-*d*,*L*-аланил-глицил-*L*-пролина не гидролизовался коллагеназой.

Для выяснения роли амидной группы был синтезирован метиловый эфир карбобензокси-*L*-пролил-*d*,*L*-аланил-глицил-*L*-пролина, который гидролизовался коллагеназой. Можно сделать вывод, что амидная группа может и не играть решающей роли в пептидах, содержащих четыре и более аминокислотных остатков. В таблице представлены соединения 4, 5, 6, 7, 8, содержащие два и три глициновых остатка между двумя пролинами (или оксипролином и пролином); соединения 9, 10, 11, 12, 13 включают чередующийся трипептид глицил-*L*-пролил-*X* (где *X* — *L*-пролин или *L*-оксипролин). Соединения 14, 15, 16 содержат элемент правильного чередования *L*-пролина и глицина; соединения 17—21 — трипептиды, содержащие глицин и иминокислоты. С нашей точки зрения, очень интересными являются соединения 7, 11, 12, которые несут в себе элементы природных фрагментов. Оказалось, что все эти соединения гидролизуются в разной степени коллагеназой. В то же время замена *L*-оксипролина на *L*-пролин в соединениях

Таблица

№ по пор.	Соединение*	Гидролизуемость пептида коллагеназой	R_f
1	КБЗ-*d,l*-аланил-глицил-*L*-пролил-NH_2	+	0,27; 0,56; 0,92
2	КБЗ-*d,l*-аланил-глицил-*L*-пролил-OCH_3	—	
3	КБЗ-*L*-пролил-*dl*-аланил-глицил-*L*-пролил-OCH_3	+	0,49; 0,92
4	КБЗ-*L*-пролил-глицил-глицил-*L*-пролил-OCH_3	—	
5	КБЗ-*L*-пролил-глицил-глицил-глицил-*L*-пролил-OCH_3	+	0,55; 0,87
6	КБЗ-*L*-пролил-глицил-глицил-*L*-пролил-*L*-оксипролил-OCH_3	-	
7	КБЗ-Глицил-*L*-пролил-*L*-оксипролил-глицил-глицил-*L*-пролил-OCH_3	+	0,43; 0,53; 0,76
8	КБЗ-*L*-пролил-глицил-глицил-*L*-оксипролил-OCH_3	—	
9	КБЗ-глицил-*L*-пролил-пролил-глицил-*L*-пролил-*L*-пролил-OCH_3	—	
10	Глицил-*L*-пролил-*L*-пролил-глицил-*L*-пролил-*L*-пролил-OCH_3	—	
11	КБЗ-глицил-*L*-пролил-*L*-оксипролил-глицил-*L*-пролил-*L*-оксипролил-OCH_3	+	0,38; 0,82
12	Глицил-*L*-пролил-*L*-оксипролил-глицил-*L* пролил-*L*-оксипролил-OCH_3	+	0,18; 0,35
13	КБЗ-глицил-*L*-пролил-*L*-пролил-глицил-OCH_3	—	
14	КБЗ-*L*-пролил-глицил-*L*-пролил-глицил-OCH_3 [8]	—	
15	КБЗ-глицил-*L*-пролил-глицил-*L*-оксипролил-OCH_3	—	
16	Глицил-*L*-пролил-глицил-*L*-оксипролил	—	
17	*L*-пролил-глицил-*L*-пролин [7]	—	
18	*L*-пролил-глицил-*L*-оксипролин [8]	—	
19	Глицил-*L*-пролил-*L*-оксипролин [7]	—	
20	Глицил-*L*-пролил-глицин [7]	—	
21	Глицил-*L*-пролил-*L*-пролин [7]	—	

* КБЗ-—$C_6H_5CH_2OCO$—; +—пептид гидролизуется коллагеназой; —-—пептид не гидролизуется коллагеназой.

9,10 делает их устойчивыми к действию фермента. Мы не делаем сейчас каких-либо выводов о специфике действия коллагеназы, а лишь отметим, что коллагеназу из Cl. histolyticum, очевидно, можно использовать для расщепления пептидов, исключительно состоящих из глицина и иминокислот. Интересно, что наличие трех глициновых остатков между двумя пролинами в соединении приводит его к расщеплению ферментом, а правильное чередование пролил-пролина или глицил-пролина делает эти соединения устойчивыми к его действию. Может оказаться, что области коллагена, насыщенные глицином и иминокислотами, могут включать фрагменты такого чередования, которые будут недоступны действию коллагеназы. В этом отношении может быть интересен фермент пролиниминопептидаза, расщепляющая полипролин [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛНАЯ ЧАСТЬ

Действие фермента проводилось в буферном растворе, содержащем 3% $CaCl_2$ и имеющим pH 7,2. Нужное pH достигалось прибавлением к раствору $CaCl_2$ соответствующего количества $Ca(OH)_2$. Для определения ферментативного действия коллагеназы на пептид или его производное последний в количестве 3 — 4 *мг* смешивается с 30 — 50 γ фермента и растворяется в 0,3 — 0,5 *мл* буфера; затем смесь термостатировалась при 37° в течение 12 час. (для контроля испытываемое вещество выдерживалось с буфером в тех же условиях). Продукты гидролиза идентифицировались методом бумажной хроматографии в системе бутанол-вода-уксусная кислота (4:5:1) на бумаге «Ленинград» тип «Б». Хроматограммы проявлялись как толидином, так и изатином. При хроматографии гидролизата амида карбобензокси-*d,L*-аланил-глицил-*L*-пролина обнаруживается три продукта с соответствующими пятнами с R_f 0,27, R_f 0,56 и R_f 0,92, предпоследнее пятно очень слабое. Пятно с R_f 0,27 элюировалось с бумаги 10 *мл* горячей воды, раствор упаривался, и оставшееся вещество гидролизовалось 6*N* HCl на кипящей водяной бане за 6 час. При хроматографировании и проявлении изатином из гидролизата были идентифицированы по R_f пятен и их окраске глицин и пролин. Из этого можно сделать вывод, что коллагеназа отщепляет амид глицил-*L*-пролина. Пятно с R_f 0,56 может быть следствием циклизации амида

глицил-L-пролина в ангидрид глицил-L-пролина. Пятно с R_f 0,92 является неразделенной смесью карбобензоксиаланина и исходного субстрата.

Аналогично были гидролизованы метиловые эфиры карбобензокси-глицил-L-пролил-L-оксипролил-глицил-L-пролил-L-оксипролина, карбобензокси-L-пролил-глицил-глицил-глицил-L-пролина, карбобензокси-глицил-L-пролил-L-оксипролил-глицил-глицил-L-пролина, карбобензокси-L-пролил-d,l-аланил-глицил-L-пролина и сам метиловый эфир глицил-L-пролил-L-оксипролил-глицил-L-пролил-L-оксипролина. Кинетика гидролиза и идентификация продуктов расщепления коллагеназой будет изложена в следующем сообщении.

В заключение авторы благодарят директора Института медицинской и биологической химии АМН В. Н. Ореховича и Г. А. Левдикову за предоставление коллагеназы.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированные метиловые эфиры карбобензокси-глицил-L-пролил-L-оксипролил-глицил-L-пролил-L-оксипролина, карбобензокси-глицил-L-пролил-L-оксипролил-глицил-глицил-L-пролина, карбобензокси-L-пролил-глицил-глицил-глицил-L-пролина и карбобензокси-L-пролил-d,L-аланил-глицил-L-пролина оказались субстратами коллагеназы.
2. Коллагеназа может быть применена и для гидролиза пептидов, содержащих только глицин и иминокислоты.
3. Пептиды, состоящие из чередования глицилпролина или пролилпролина, устойчивы к действию коллагеназы.
4. Замена амидной группы на эфирную в пептидах, содержащих четыре и более аминокислотных остатков, может принципиально не влиять на субстратную активность данных пептидов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Казакова, В. Н. Орехович и В. О. Шпикитер, Докл АН СССР **122**, 657 (1958).
2. K. Heyns, G. Legler, H-S Z. physiol. Chem. **315**, 288 (1959).
3. R. E. Schrohenloher, J. D. Ogle, M. A. Logan, J. Biol. Chem. **234**, 58 (1959).
4. W. Grassmann, K. Hannig, H. Endres, A. Riedel, H-S Z. physiol. Chem. **306**, 123 (1956).
5. W. A. Shroeder, L. M. Kay, J. Legette, L. Honnen, F. G. Green, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3556 (1954).
6. S. Sarid, A. Berger, E. Katchalski, J. Biol. Chem. **234**, 1740 (1959).
7. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, В. А. Шибнев и В. Г. Дебабов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1851.
8. К. Т. Порошин, В. А. Шибнев и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 736.

Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ, В. В. ПАТРИКЕЕВ и А. А. БАЛАНДИН

О РАЗДЕЛЕНИИ НА АНТИПОДЫ РАЦЕМИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Способность мочевины образовывать соединения включения, кристаллизующиеся преимущественно в виде одного из кристаллических энантиоморфов, использована в последнее время для разделения на антиподы ряда рацемических соединений: галоидопроизводных нормальных углеводородов, сложных эфиров и др. [1]. Преимущественное выделение одного антипода в соединении включения достигается внесением затравки или применением оптически активных растворителей [2]. Особый интерес представляет применение этого метода для разделения рацемических соединений, не содержащих функциональных групп, например углеводородов. Обнаружение оптической активности углеводорода, выделенного из соединения включения, облегчает задачу исследования состава и изостроения углеводородов нефти, так как мочевина способна образовывать соединения включения лишь с нормальными и метилразветвленными углеводородами. Углеводороды, полученные из соединений включения с мочевиной при обычной обработке нефтяных фракций, не обладают оптической активностью; необходимо внесение в виде затравки кристалла соединения включения с оптически активным углеводородом, чтобы вызвать частичное разделение рацемата.

Для проведения исследования нами синтезированы рацемический и оптически активный 3-метилоктан и 3-метилнонан. Исходным соединением служил оптически активный изоамиловый спирт 85%-ной оптической чистоты. Оптически активный 3-метилоктан получен по реакции Вюрца, исходя из оптически активного изоамилйодида $\left(\alpha_D^{20}+2{,}0^{\circ}\right)$ и н.бутилйодида. При применении бромидов по этой реакции, а также через магнийорганическое соединение образуются оптически неактивные углеводороды. Полученный 3-метилоктан

имел т. кип. 143—144° (755 *мм*) и $[\alpha]_D^{20} + 4{,}93°$ ($\alpha_D^{20} + 1{,}52° \pm 0{,}03$; $l = 1{,}9009$, *c* 16,2, изооктан), что соответствует 52,5% оптической чистоты.

Для получения гомологического оптически активного 3-метилнонана применен метод синтеза углеводородов гидрогенолизом тиофеновых соединений [3] по схеме

$$\underset{S}{\square}\text{—CHO} + C_5H_{11}MgBr \longrightarrow \underset{S}{\square}\text{—}\overset{*}{C}H(OH)\text{—}C_5H_{11} \longrightarrow \underset{S}{\square}\text{—}\overset{*}{C}H(Br)\text{—}C_5H_{11} \longrightarrow C_9H_{20}$$

При синтезе углеводорода промежуточные соединения: оптически активные спирт и бромид получены впервые. Полученный с выходом 70% 3-метил-(α-тиенил) пентанол имел т. кип. 255 – 260° (755); 20° (10); n_D^{15} 1,5480; d_4^{15} 1,0629; *MR* 54,98; $[\alpha]_D^{23} + 10{,}04°$ ($\alpha_D^{23} + 2{,}39° \pm 0{,}03$; $l = 1{,}9009$; *c* 12,5, эфир).

Бромирование тиофенового спирта проводилось действием 47% HBr. Получен 3-метил-(α-тиенил)-бромпентан с т. кип. 160 — 170° (40 *мм*), 83 — 90° (18 *мм*); n_D^{20} 1,5380; d_D^{20} 1,2204; *MR* 63,3 $[\alpha]_D^{20} + 2{,}2°$ ($\alpha_D^{20} + 0{,}6° \pm 0{,}03$; $l = 1{,}9009$; *c* 14, эфир). Гидрогенолиз бромида проводился кипячением с 10-кратным количеством свежеприготовленного скелетного никелевого катализатора в растворе CCl_4. По-видимому, гидрогенолиз сопровождается частичной рацемизацией оптически активного соединения. Образуется 3-метилнонан с $\alpha_D^{20} + 0{,}18° \pm 0{,}005$; ($l = 1{,}9009$); т. кип. 167,5°; d_4^{20} 0,7350; n_D^{20} 1,4120.

Разделение на антиподы рацемических углеводородов проводилось по следующей методике. Добавлением 8-кратного количества насыщенного при 20° раствора мочевины в абсолютном метаноле на раствор оптически активного 3-метилоктана в изооктане получен кристаллический продукт — соединение включения.

По 0,1 *г* кристаллов соединения включения, промытого изооктаном, добавлялось к нефтяной фракции углеводородов с т. кип. 141 —147,5°, содержащей 3-метилоктан. Кристаллы нагреванием переведены в раствор, который в пределах ошибки измерения оставался оптически неактивным ($0{,}00 \pm 0{,}003°$). К раствору добавлено 8-кратное количество раствора мочевины. Медленная кристаллизация в течение 20 час. при постоянном снижении температуры с 45 до 10° приводит к выделению кристаллического соединения включения. Осадок, промытый изооктаном, разлагался водой и экстрагировался бензолом. Углеводороды, выделенные из осадка, имели $\alpha_D^{20} - 0{,}9074° \pm 0{,}003$ ($l = 1{,}9009$); углеводород из фильтрата имел α_D^{20} 0,055° $\pm$ 0,003 ($l = 1{,}9009$, бензол). Выделенный из осадка углеводород отвечал по константам 3-метилоктану.

Другая часть кристаллического соединения включения с оптически активным углеводородом добавлена к синтетическому рацемическому 3-метилоктану. Аналогичным путем выделенный углеводород из осадка имел $\alpha_D^{20} - 0{,}061$ ($l = 1{,}9009$, бензол). При действии кристаллов соединения включения с оптически активным 3-метилнонаном на фракцию с т. кип. 141 — 147,5°, полученные углеводороды из осадка и из фильтрата имели соответственно: $\alpha_D^{20} - 0{,}007 \pm 0{,}003$ и $+ 0{,}126 \pm 0{,}003$ ($l = 1{,}9009$, бензол). Полученные данные позволяют предположить, что при внесении кристаллов соединения включения в виде затравки с оптически активным 3-метилоктаном, по-видимому, наступает частное динамическое равновесие в соединении включения между оптически активным углеводородом в полости соединения включения и тем же рацемическим углеводородом среды. В результате этого число центров кристаллизации, ведущих оптически селективную кристаллизацию, уменьшается. В случае соединения включения с 3-метилнонаном такого вытеснения оптически активных молекул из соединения включения молекулами среды не происходит или происходит в малой степени. Вследствие этого вызываемое такой кристаллической затравкой разделение рацемата оказывается более эффективным.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлено частичное разделение на антиподы рацемических углеводородов путем внесения затравки соединения включения с оптически активным углеводородом.
2. Синтезированы оптически активные углеводород и два тиофеновых соединения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Крамер, Соединения включения, ИЛ, М., 1958.
2. W. Schlenk, Svensk kem. Tidskr. **67**, 455 (1955).
3. Я. Л. Гольдфарб и И. С. Корсакова, Докл. АН СССР **96**, 283 (1954).

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, Ю. А. УСТЫНЮК и Л. С. ШИЛОВЦЕВА

СИНТЕЗ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ФЕРРОЦЕНИЛКАРБИНОЛА

Ранее [1, 2] мы описали получение при помощи йодметилата N,N-диметиламинометилферроцена фенилового и β-нафтилового эфиров ферроценилкарбинола и *р*-ферроценилметоксиазобензола.

В настоящей работе мы синтезировали при помощи йодметилата или бромэтилата N,N-диэтиламинонометилферроцена метиловый, этиловый, трет.бутиловый, н.нониловый, н.дециловый, аллиловый, бензиловый и фуриловый эфиры ферроценилкарбинола.

$$C_5H_5FeC_5H_4CH_2N(CH_3)_3J \xrightarrow[(NaOH)]{ROH} C_5H_5FeC_5H_4CH_2OR$$

Реакция проводилась, как обычно при алкилировании спиртов четвертичными аммонийными солями [3—5], при нагревании в избытке соответствующего спирта в присутствии едкого натра (кроме нонилового и децилового эфиров). Выходы достигают 60—80%, исключая трет.бутиловый эфир, который образуется с выходом лишь 9%; кроме того, получаются значительные количества простого эфира самого ферроценилкарбинола, $(C_5H_5FeC_5H_4CH_2)_2O$, и возвращается без изменения более 30% исходного йодметилата.

Мы показали на примере бензилового эфира ферроценилкарбинола, что в условиях его получения возможной под действием щелочи перегруппировки [6] йодметилата N,N-диметиламинометилферроцена не происходит, синтезировав бензиловый эфир ферроценилкарбинола без добавления щелочи, а также другим путем — из бензилового спирта и ферроценилкарбинола в присутствии борного ангидрида. Полученные во всех трех случаях эфиры оказались идентичными.

Нониловый и дециловый эфиры ферроценилкарбинола были получены при нагревании бромэтилата N,N-диметиламинометилферроцена с нониловым и дециловым спиртом соответственно без добавления щелочи; выходы 28—30%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловый эфир ферроценилкарбинола $C_5H_5FeC_5H_4CH_2OCH_3$. Раствор 6 *г* (0,0156 *М*) йодметилата N-N-диметиламинометилферроцена и 6 *г* (0,150 *М*) NaOH (ч.д.а) в 100 *мл* абсолютного метанола нагревался без доступа влаги в течение 12 час. на кипящей водяной бане. Затем смесь была вылита в холодную воду (0,5 *л*), и метиловый эфир ферроценилкарбинола экстрагирован петролейным эфиром (4 порции по 75—100 *мл*). Раствор был промыт водой, 2%-ным раствором HCl и снова водой до нейтральной реакции на лакмус и высушен. Растворитель отогнан в вакууме, и оставшийся метиловый эфир перегнан; т. кип. 118,5—119,5° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5996; выход 3,0 *г* (83% от. теорет.). Найдено: С 62,41 62,61; Н 6,45; 6,32; Fe 23,90; 23,85%. $C_{12}H_{14}FeO$. Вычислено: С 62, 63; Н 6,14; Fe 24,27%.

Этиловый эфир ферроценилкарбинола $C_5H_5FeC_5H_4CH_2OC_2H_5$ был получен по методике, описанной выше, но время нагревания увеличено до 16 час. Выход 63% от теорет.; т.кип. 117—118° (3 *мм*); n_D^{20}1,5850. Найдено: С 63,57; 63,60; Н 6,61; 6,57; Fe 22,53; 22,69. $C_{13}H_{16}FeO$. Вычислено: С 63,95; Н 6,61; Fe 22,87%.

Трет.бутиловый эфир ферроценилкарбинола $C_5H_5FeC_5H_4CH_2OC(CH_3)_3$. 1,5 *г* (0,0039 *М*) йодметилата N,N-диметиламинометилферроцена, 1,5 *г* (0,0375 *М*) NaOH и 40 *мл* абсолютного трет.бутилового спирта нагревались на водяной бане без доступа влаги в течение 14 час. Затем смесь была вылита в 250 *мл* петролейного эфира, раствор профильтрован, осадок трижды промыт на фильтре горячим петролейным эфиром (по 20 *мл*).

Далее осадок был растворен в метаноле, раствор нейтрализован небольшим количеством концентрированной HCl, выпавший осадок NaCl отфильтрован, а не вступивший в реакцию йодметилат осажден эфиром; вес 0,5 *г* (33% от исходного); т.разл. 205—207° (из спирта); смешанная проба с исходным веществом имела т.разл. 206—208°.

Раствор в петролейном эфире был промыт водой, 10%-ным раствором HCl и снова водой, высушен $CaCl_2$. Часть растворителя была отогнана (до объема 100 *мл*), и продукты реакции разделены хроматографически на Al_2O_3. Первым вымывался смесью петролейного эфира и эфира (10 : 1) трет.бутиловый эфир ферроценилкарбинола; выход 0,1 *г* (9,4% от теорет.); т.пл. 73,5—74° (из петролейного эфира). Найдено: С 66,37; 66,22; Н 7,60; 7,67; Fe 20,16; 20,38. $C_{15}H_{20}FeO$. Вычислено: С 66,18; Н 7,42; Fe 20,51%.

Далее было выделено 0,1 *г* маслообразного вещества красного цвета, не содержащего железа и не растворимого в метиловом спирте; строение его не исследовалось.

Последним смесью эфира и петролейного эфира (1 : 1) вымывался простой эфир ферроценилкарбинола; выход 0,2 *г* (25% от теорет.); температура плавления полученного эфира и температура плавления смешанной пробы 129,5—130°.

Если трет.бутиловый спирт содержит воду, то в качестве основного продукта реакции образуется ферроценилкарбинол с выходом 12% от теорет., при этом не удалось выделить и следов трет.бутилового эфира ферроценилкарбинола.

Бромэтилат N,N-диметиламинометилферроцена $C_5H_5FeC_5H_4CH_2N(CH_3)_2C_2H_5Br$. К раствору 24,3 *г* N,N-диметиламинометилферроцена в 30 *мл* бензола было прилито 21,8 *г* бромистого этила, смешанного с 30 *мл* абсолютного эфира. Через некоторое время выпал желтый осадок бромэтилата N,N-диметиламинометилферроцена, который был отфильтрован, растворен в $CHCl_3$ и затем осажден эфиром; выход 25,3 *г* (95% от теорет.); т.разл. 160—163° (в запаянном капилляре). Найдено: C 51,05; 50,84; H 6,75; 6,67; Br 22,66; 22,46. N 3,97; 4,14%. $C_{15}H_{22}FeNBr$. Вычислено: C 15,16; H 6,31; Br 22,70; N 3,97.

н.Нониловый эфир ферроценилкарбинола $C_5H_5FeC_5H_4CH_2OC_9H_{19}$. Смесь 1,5 *г* бромэтилата N,N-диметиламинометилферроцена и 2,5 *мл* нонилового спирта нагревалась в течение 8 час. при 80—100°. Затем реакционная масса была экстрагирована петролейным эфиром; раствор промыт водой, высушен и хроматографирован на Al_2O_3. Выход нонилового эфира ферроценилкарбинола 0,5 *г* (28% от теорет.); т.пл. 22,5—23,5° (из метанола). Найдено C 69,92; 69,99; H 9,05; 8,85; Fe 16,23; 16,37%. $C_{20}H_{30}FeO$. Вычислено: C 70,20; H 8,83; Fe 16,32%.

н.Дециловый эфир ферроценилкарбинола $C_5H_5FeC_5H_4CH_2OC_{10}H_{21}$. Синтезирован подобно нониловому; выход 30% от теорет.; т.пл. 35—37° (из метанола). Найдено: C 70,54; 70,61; H 9,30; 9,19; Fe 15,86; 15,75%. $C_{21}H_{32}FeO$. Вычислено: C 70,76; H 9,07; Fe 15,67%.

Аллиловый эфир ферроценилкарбинола $C_5H_5FeC_5H_4CH_2OCHCH_2=CH_2$ был получен подобно метиловому эфиру; выход 60% от теорет.; т.кип. 120—121° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,5908. Найдено: C 65,64; 65,46; H 6,15; 6,26; Fe 21,05; 20,93%. $C_{14}H_{16}FeO$. Вычислено: C 65,64; H 6,30; Fe 21,80%.

Бензиловый эфир ферроценилкарбинола $C_5H_5FeC_5H_4CH_2OCH_2C_6H_5$ был получен подобно метиловому эфиру, очищен хроматографически на Al_2O_3. Выход 80% от теорет.; т.пл. 88—89° (из петролейного эфира). Найдено: C 70,55; 70,81; H 5,87; 5,98; Fe 17,87; 17,99%. $C_{18}H_{18}FeO$. Вычислено: C 70,59; H 5,93; Fe 18,23%.

Идентичный с описанным выше бензиловый эфир ферроценилкарбинола образуется при проведении реакции без добавления NaOH (выход 55% от теорет.), а также при взаимодействии ферроценилкарбинола с бензиловым спиртом в присутствии борного ангидрида *.

При нагревании 1 *г* ферроценилкарбинола, 10 *мл* бензилового спирта и 0,5 *г* борного ангидрида в течение 10 час. до кипения было получено 1,1 *г* бензилового эфира; выход 75% от теорет.

Фуриловый эфир ферроценилкарбинола $C_5H_5FeC_5H_4CH_2OC_5H_5O$ был получен подобно метиловому эфиру, но раствор его в петролейном эфире не промывался разбавленной HCl. Выход 58% от теорет.; т.пл. 49,5—50,5° (из петролейного эфира). Хроматографированием маточного раствора на силикагеле выделено дополнительно небольшое количество вещества. При хранении над кислыми осушителями фуриловый эфир смоляется. Найдено: C 65,27; 65,08; H 5,74; 5,62; Fe 18,21; 18,48%. $C_{16}H_{16}FeO$. Вычислено: C 64,88; H 5,45; Fe 18,85%.

ВЫВОДЫ

1. Получены не описанные в литературе метиловый, этиловый, трет.бутиловый, н.нониловый, н.дециловый, аллиловый, бензиловый и фуриловый эфиры ферроценилкарбинола при взаимодействии спиртов с йодметилатом или бромэтилатом N,N-диметиламинометилферроцена.

2. При действии едкого натра в условиях получения простых эфиров ферроценилкарбинола перегруппировки йодметилата не происходит.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступило
13.VII.959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Л. С. Шиловцева и З. А. Бейноравичуте, Докл. АН СССР **121**, 117 (1958).
2. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Л. С. Шиловцева и Ю. А. Устынюк, Докл. АН СССР **124**, 331 (1958).
3. А. Е. Порай-Кошиц, Избр. тр., Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 32.
4. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина и В. М. Родионов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1948**, 228.
5. В. Н. Сеткина и Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1951**, 81.
6. Д. Х. Брестер и Э. Л. Элиель, Сб., Органические реакции, ИЛ, М., 1956, стр. 176.

* Эти два синтеза выполнены А. А. Пономаренко.

М. И. БАТУЕВ, А. А. АХРЕМ и А. Д. МАТВЕЕВА

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БУТИНДИОЛА, ЕГО ДИАЦЕТАТА И 1,4-ДИХЛОРБУТИНА

В спектре комбинационного рассеяния света бутиндиола имеет место довольно редко наблюдаемое явление: необычно значительное крыло линии Релея, охватывающее спектральный интервал $\sim$0—350 *см*$^{-1}$ и сливающееся в конце с линиями 312—343 *см*$^{-1}$. Подобного рода крыло линии Релея наблюдается в спектре жидкой муравьиной кислоты, оно в нем характеризует межмолекулярные колебания по водородным связям, при посредстве которых молекулы муравьиной кислоты ассоциированы в комплексы [1]. Очевидно, и в бутиндиоле необычная ширина полосы в области крыла линии Релея вызвана межмолекулярными колебаниями в комплексах, образованных при посредстве водородных связей. Комплексы эти весьма прочные, так как бутиндиол не растворяется в таких нейтральных растворителях, как CCl_4. В установлении водородных связей в бутиндиоле участвуют две гидроксильные группы каждой молекулы. Комплексы эти могут быть кольцевыми и цепочными, как это видно из примерных схем:

Полоса валентного колебания гидроксила, включенного в межмолекулярную водородную связь, обычно лежащая выше 3000 *см*$^{-1}$, не могла быть точно фиксирована ввиду значительного фона, наблюдающегося в этой части спектра бутиндиола.

В комплексах молекул бутиндиола гидроксилы, включенные в водородные связи, могут занимать в отношении тройной связи цисоидное (цифра 1 на схеме) и трансоидное (цифра 2 на схеме) положение в кольцевых (тримерных и др.) и цепочных комплексах, что, по-видимому, и обеспечивает наличие в спектре бутиндиола двух (дублетных) частот в области тройной связи*. Водородные связи стабилизируют эти изомерные формы. Все связи небольшой молекулы бутиндиола в жидкой фазе этого вещества испытывают существенное влияние колебаний межмолекулярных водородных связей. Это влияние передается на колебания связей через частотную модуляцию их межмолекулярными колебаниями, в результате чего, например, вместо двух частот колебаний связей С — Н метиленовой группы в спектре наблюдаются две полоски: первая шириной $\sim$30 *см*$^{-1}$, вторая шириной $\sim$65 *см*$^{-1}$; каждая из них представляет набор частот (см. ниже таблицу, область спектра 2853—2963 *см*$^{-1}$). Также набором частот представлены колебания связей С — О, С — С (в области 966 — 1042 *см*$^{-1}$); каждая из двух частот связей С$\equiv$С — дублетная и т. д.

В соединениях с открытыми цепями с кратными в них связями и связями С — галоид эти связи, как показывают экспериментальные данные, стремятся расположиться в одной плоскости, диамагнитная восприимчивость у них оказывается наибольшей в направлении, перпендикулярном к этой плоскости [4]. При плоском расположении этих связей в диацетате бутиндиола и в 1,4-дихлорбутине возможны цисоидные и трансоидные их формы, как это видно из приведенных примерных схем:

* Появление дублета в области частот колебаний С$\equiv$С у дизамещенных ацетиленов после работы [2] принято объяснять явлением Ферми-резонанса основной частоты колебаний С$\equiv$С с октавой запрещенного в спектре комбинационного рассеяния основного тона в области 1100 *см*$^{-1}$. Однако это объяснение не может иметь общего значения. Кольрауш справедливо по этому поводу замечает [3]: «Совершенно невероятно, чтобы в системах вроде

$H_3C-C\equiv C-CH_3$, $C_6H_5-C\equiv C-CH_3$, $C_6H_5-C\equiv C-Cl$,

из которых первая обладает высокой симметрией, а последняя — низкой, имелся бы одинаково высокий и одинаково ненаблюдаемый основной тон $\sim$ 1100 *см*$^{-1}$, который давал бы повод к появлению Ферми-резонанса. Во всяком случае, в спектрах комбинационного рассеяния этот основной тон не наблюдается; почти все приведенные спектры в области 1100 *см*$^{-1}$ не имеют никаких частот».

$H_2C—C≡C—CH_2$ (Cl, Cl) $H_2C—C≡C—CH_2$ (CH_3COO, $OOCCH_3$) $H_2C—C≡C—CH_2$ ($OOCCH_3$, $OOCCH_3$)

Следствием этого является наличие в спектре 1,4-дихлорбутина двух частот тройной связи (2240, 2330 $см^{-1}$), двух частот связей C — Cl (695, 705 $см^{-1}$), двух частот связей C — C (1160, 1172 $см^{-1}$) и т. д.; в спектре диацетата бутиндиола наличие двух частот (триплетных) связи C ≡ C, двух частот (дублетных) связи C = O и т. д. В спектре 1,4-дихлорбутина не наблюдается превращений каких-либо линий в большой набор частот, как это имеет место в спектрах бутиндиола, так как в 1,4-дихлорбутине нет таких сильных межмолекулярных взаимодействий, как в бутиндиоле. Так, метиленовые группы в 1,4-дихлорбутине представлены только двумя частотами симметричного и антисимметричного их колебания (2950, 2991) и т. д.; удвоение частот связей C ≡C, C — Cl, C — C вполне объясняется наличием двух указанных изомеров 1,4-дихлорбутина. Однако в молекуле диацетата и в трансоидной, и в цисоидной формах имеется полевое взаимодействие карбонильной группы и электронной оболочки ее кислородного атома с разэкранированной стороной положительного ядра углеродных атомов тройной связи [4], благодаря чему частоты связи C ≡ C как трансоидной, так и цисоидной формы распадаются на триплеты (2231, 2243, 2257 и 2298, 2313, 2328 $см^{-1}$), а карбонильная группа в каждой из форм представлена двумя частотами (1743 и 1729; 1754 и другой, совпадающей с 1743 $см^{-1}$ или теряющейся в ее фоне).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приводим основные физические свойства исследуемых соединений [5]:

	Т. кип. в °С / p в *мм* рт. ст.	Т. пл. в °С	n_D^{20}
Бутиндиол	147—148 / 16	57—58	—
1,4-Дихлорбутин	68—69 / 22	—	1,5040
Диацетат бутиндиола	117—118 / 8.5	28	1,4540

Спектры комбинационного рассеяния света этих веществ в жидкой фазе снимались на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой и на спектрографе Хильгера Е-612 от возбуждающей синей линии 4358 Å ртутной лампы (обозначения при интенсивности см. [6]).

Бутиндиол, $\Delta\nu$ $см^{-1}$: ~ 0—350 крыло линии Релея, 312 (2*), 320 (3*), 333 (3*), 343 (3*), 463 (1), 492 (1), 589 (1), 695, (1), 966 (1*) — 988 (1*) — 1005 (1*) — 1017 (3*) — 1028 (3*) — 1042 (2*) полоса, 1129 (1), 1231 (2), 1357 (3), 1445 (3*), 1459 (3*), 2203 (5**), 2216 (5**), 2272 (6*), 2285 (6*), 2853 (3**) — 2868 (5**) — 2883 (3**) полоса, 2900 (2*) — 2914 (3*) — 2929 (5*) — 2939 (3*) — 2949 (2*) — 2963 (1*) полоса (частоты колебаний OH в области выше 3000 $см^{-1}$ не определялась из-за фона).

1,4-Дихлорбутин, $\Delta\nu$ $см^{-1}$: 251 (2*), 266 (2*), 278 (1*), 310 (2**), 324 (3**), 334 (3**), 417 (1*), 430 (2*), 442 (3*), 455 (3*), 695 (10**), 705 (10**), 785 (6), 903 (3р), 1160 (3*), 1172 (3*), 1190 (0), 1207 (4), 1267 (9), 1429 (6), 2240 (10), 2330 (4), 2419 (1) (составная: 1207·2), 2950 (10), 2991 (6).

Диацетат бутиндиола, $\Delta\nu$ $см^{-1}$: 172 (1), 186 (1), 255 (1), 273 (2*), 286 (3*), 298 (1*), 329 (3*), 337 (6*), 345 (6*), 368 (5**), 385 (5**), 413 (3ш), 448 (0ш), 490 (4*), 502 (4*), 515 (4*), 542 (2**), 551 (1**), 566 (2**), 603 (3*), 630 (6* дв), 647 (1*), 668 (3*), 770 (0), 804 (5), 836 (7дв), 847 (1), 916 (6*), 929 (6*), 968 (4**), 978 (4**), 1023 (5*р), 1033 (9*р), 1042 (5р*), 1217 (3**), 1229 (3**), 1240 (3**), 1257 (1), 1278 (3дв), 1300 (0), 1318 (0), 1333 (0), 1362 (9*), 1381 (6*), 1435 (7**), 1454 (6**), 1729 (1*), 1743 (5*), 1754 (5*), 2231 (5р**), 2243 (10 дв**), 2257 (5**), 2298 (4*), 2313 (5*), 2328 (2*), 2933 (10*), 2946 (6*), 2957 (2*), 2971 (2*), 2990 (2*), 3003 (2*), 3025 (1*)

ВЫВОДЫ

Бутиндиол, его диацетат и 1,4-дихлорбутин существуют в цисоидной и трансоидной формах вследствие наличия факторов, тормозящих свободное вращение отдельных групп атомов в этих молекулах вокруг соответствующих единичных связей.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Батуев, Ж. физ. химии **21**, 137 (1947); **23**, 1399 (1949); **24**, 381 (1950); Изв. АН СССР, серия физ., **11**, 336 (1947).
2. B. L. Crawford, J. Chem. Phys. **7**, 555 (1939).
3. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, М., 1952.
4. М. И. Батуев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 558.
5. А. А. Ахрем, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, № 4.
6. М. И. Батуев, А. А. Ахрем и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 538.

М. И. БАТУЕВ

К ВОПРОСУ ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЕДИНИЧНЫХ СВЯЗЕЙ В СИСТЕМАХ С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

Исследованиями последних десятилетий установлены следующие факторы в отношении соединений с кратными связями: 1) резкое сокращение длины единичной связи С — С, расположенной в молекуле рядом с тройной связью (до ~ 1,47 Å в метилацетилене) или между двумя кратными связями (до ~1,36 Å в диацетилене), сравнительно с длиной ее в эталоне — этане [1,55 Å] [1]; 2) отсутствие свободного вращения вокруг единичных связей С — С в сопряженных системах и наличие у них вследствие этого изомеров цисоидного и трансоидного типов [2]

и т. п.

Существенным обстоятельством, помогающим уяснить эти особенности в строении соединений с кратными связями, является спицифика реакционной способности ацетиленовой связи и выяснение факторов, ее обусловливающих.

Сравнительно с двойной связью тройная менее реакционноспособна в отношении электрофильных реагентов (галоидов, озона, перекислот) и более реакционноспособна в отношении нуклеофильных реагентов (спиртов, аминов, ариламинов, аммония, воды) [3—6]. Так, при добавлении (в недостатке) брома к смеси ацетиленовых и этиленовых соединений последние им атакуются почти селективно [7]. При взаимодействии электрофильных брома, озона, перекислот с молекулами, в которых имеются двойная и тройная связи, реакции селективно протекают по двойной связи с образованием первичных продуктов, в которых тройная связь оказывается незатронутой реакцией [3, 7].

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[CCl_4\text{ при }-20^\circ]{Br_2} CH_2Br{-}CHBr_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH,$$

$$HO{-}C_6H_4{-}C(CH_2)_2{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{O_3}$$

$$\rightarrow HO{-}C_6H_4{-}C(CH_3)_2{-}C{\equiv}C{-}COOH,$$

$$H_5C_6{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}C_5H_{11} \xrightarrow{CH_3CO_3H} H_5C_6{-}C{\equiv}C{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH}{-}C_5H_{11},$$

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{CH_3CO_3H} CH_2(OH){-}CH(OH){-}C{\equiv}CH.$$

Гораздо большая скорость реакций электрофильных гидроперекисей кислот с этиленовой

связью, чем с ацетиленовой, видна из следующих данных (R — алкил, скорость реакции этилена принята равной 1) [3]:

$HC{\equiv}CH$	$RC{\equiv}CH$	$RC{\equiv}CR$	$H_2C{=}CH_2$
весьма медленно	0,1	0,5	1

$R(H)C{=}CH_2$	$R(H)C{=}C(H)R$, $R_2C{=}CH_2$	$R_2C{=}C(H)R$	$R_2C{=}CR_2$
20	500	6000	неизмеримо быстро

Напротив, реакции с нуклеофильными реагентами у аналогичных соединений протекают по тройной связи; в первичном продукте присоединения двойная связь остается не затронутой реакцией [3,8]

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}CR \xrightarrow[BF_3,\ HgO,\ Cl_3C\cdot COOH]{2CH_3OH} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(OCH_3)_2R,$$

$$R{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[K-OH]{R-OH} R{-}CH_2{-}COR{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$$

$$\rightarrow R{-}CH{=}COR{-}CH{=}CH{-}CH_3,$$

$$CH_3{-}CO{-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{(CH_3CH_2)_2NH} CH_3{-}CO{-}CH{=}C[N(CH_2CH_3)_2{-}CH{=}CH_2],$$

$$CH_3{-}CO{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{(CH_3CH_2)_2NH} CH_3{-}CO{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH[N(CH_2CH_3)_2],$$

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CO{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{(CH_3CH_2)_2NH} CH_3{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH{=}CH[N(CH_2CH_3)_2]$$

Отметим, что и присоединения галоидов [6] и галогенводородов [9] к ацетиленовой связи начинают трактоваться теперь как нуклеофильные реакции присоединения.

Первый потенциал ионизации тройной связи $C\equiv C$ на 21 *ккал/М* (на 9%) больше, чем этиленовой связи [10]. Следовательно, реакции, начинающиеся с электрофильной атаки, должны протекать в отношении ацетиленовой связи и значительно менее предпочтительно, что и наблюдается в действительности. Однако этот фактор сам по себе еще не объясняет большей склонности ацетиленовой связи к реакциям с нуклеофильными реагентами, причины ее кроются в следующем.

В соединениях типа CR_4 с тетраэдрическими в них углами связей $C-R$ положительное ядро углеродного атома наиболее равномерно экранировано электронной оболочкой ($\sim$симметрично распределенным октетом электронов). Углеродный атом этиленовой связи соединен с тремя соседними атомами тремя связями, лежащими обычно в одной плоскости и образующими между собой углы *в* $\sim 120^\circ$; при сосредоточении двух пар электронов в двойной связи положительный заряд углеродного атома этиленовой связи в некоторой степени разэкранирован с обеих сторон плоскости. Ацетиленовый углеродный атом связан с двумя соседними атомами одной единичной и одной тройной связями, расположенными линейно под углом $\sim 180^\circ$. При сосредоточении трех пар электронов в тройной связи ее углеродный атом сильно разэкранирован со стороны единичной связи; электронная оболочка ацетиленового углеродного атома крайне асиметрична, каждый из двух атомов ацетиленовой связи оказывается сильно поляризованным: $-\overset{+-}{C}\equiv\overset{-+}{C}-$. Действие положительного поля разэкранированной стороны ядра углеродного атома ацетиленовой связи обеспечивает особенно большую склонность ацетиленовой связи к реакциям с нуклеофильными реагентами и вместе с тем влияет на строение связей, соседних с ацетиленовой: происходит притяжение электронной системы соседнего атома, а вместе с тем и его самого в результате «борьбы» за электроны, вследствие чего длина (r) соседней единичной связи сокращается [1 и др.]:

Таблица

Соединения	Связь	r в Å	Соединения	Связь	r в Å
Этан	$H{-}C(H_2){-}$	1,102	Гексаметилэтан	$H_3C{-}C{-}$	1,54
Этилен	$H{-}C(H){=}$	1,071	Метилацетилен	$H_3C{-}C{\equiv}$	1,47
Ацетилен	$H{-}C{\equiv}$	1,058	Диметилацетилен	$H_3C{-}C{\equiv}$	1,47

Соединения	Связь	r в Å	Соединения	Связь	r в Å
Гексахлорэтан	Cl—C	1,77	Гексабромэтан	Br—C	1,93
Тетрахлорэтилен	Cl—C	1,71	Тетрабромэтилен	Br—C	1,91
Дихлорацетилен	Cl—C	1,64	Дибромацетилен	Br—C	1,80

Соединения	Связь	r в Å
Этан	C—C	1,55
Бутадиен	=C—C=	1,48
Диацетилен	≡C—C≡	1,36

Изложенное не объясняет еще отсутствие свободного вращения вокруг центральных единичных связей C — C в сопряженных системах; эта их особенность обусловлена главным образом взаимодействием локальных магнитных полей. Многоатомные органические молекулы, как правило, диамагнитны, т. е. лишены собственного магнитного момента, магнитонейтральны. Эта магнитонейтральность обусловлена взаимодействием спаренных спиновых и спаренных орбитальных магнитных моментов, в значительной мере обеспечивающим как валентную связь вследствие главным образом спаренности спинов, так и взаимную ориентацию отдельных групп атомов в молекуле вследствие главным образом ориентированного взаимодействия орбитальных магнитных моментов.

Экспериментальные данные показывают [11], что в алифатических соединениях с кратными связями последние стремятся расположиться в одной плоскости и диамагнитная восприимчивость у них оказывается наибольшей в направлении, перпендикулярном к этой плоскости. По-видимому [11], при наличии в молекуле кратных связей возникают силы, принуждающие некоторые электроны этих связей занимать орбиты, лежащие в одной плоскости. Это главным образом — ориентированное взаимодействие (спаривание) орбитальных магнитных моментов, обеспечивающее при спаренности спинов магнитонейтральные плоскости, магнитонейтральные слои в молекуле, магнитонейтральность молекулы в целом и вместе с тем расположение в одной плоскости кратных связей. При этом магнитонейтральность молекул с сопряженными связями одинаково обеспечивается при плоских как цисоидных, так и трансоидных их формах. Потенцильный барьер, их разделяющий, небольшой; например в бутадиене-1,3 он равен ~2,3 *ккал/М*, причем более устойчивой формой с меньшим запасом энергии является трансоидная [2].

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установленное резкое сокращение длины единичной связи C — C, расположенной в молекуле рядом с тройной связью (метилацетилен и др.) или между двумя кратными связями (диацетилен и др.), обусловлено в основном асимметрией электронных оболочек углеродных атомов, образующих кратные связи, приводящей к значительной поляризации этих атомов.

2. Экспериментально установленное отсутствие свободного вращения вокруг единичных связей C — C в сопряженных системах (бутадиен и др.) и наличие у них вследствие этого изомеров цисоидного и трансоидного типов обусловлено соответствующим взаимодействием орбитальных магнитных моментов электронов сопряженных кратных связей.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
17.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Allen, L. E. Sutton, Acta Crystallogr. **3**, 46 (1950).
2. J. Aston, G. Szasz, J. Chem. Phys. **14**, 67 (1946).
3. R. Raphael, Acetylenic compounds in organic synthesis., London, 1955.
4. F. Bohlman, H. Sinn, J. Polit, E. Inhofen, Chem. Ber. **89**, 1281 (1956).
5. H. Sinn, Z. Elektrochem. **61**, 989 (1957).
6. H. Sinn, Angew. Chem. **69**, 754 (1957).
7. C. Prevost, P. Souchay, J. Chauvelier, Bull. Soc. chim. France 714 (1951).
8. Б. С. Кунин и А. А. Петров, Ж. общ. хим. **29**, 1151 (1959).
9. Е. А. Шилов и А. Е. Шилов, Докл. АН СССР **91**, 873 (1953).
10. A. D. Walsh, Quart. Rev. **2**, 73 (1948).
11. K. Lonsdale, J. Chem. Soc. **1938**, 364; Nature **145**, 148 (1940); Proc. Roy. Soc. A 171, 541 (1939); Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, М., 1955.; С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, М.,1952; П. Селвуд, Магнетохимия, М., 1958.

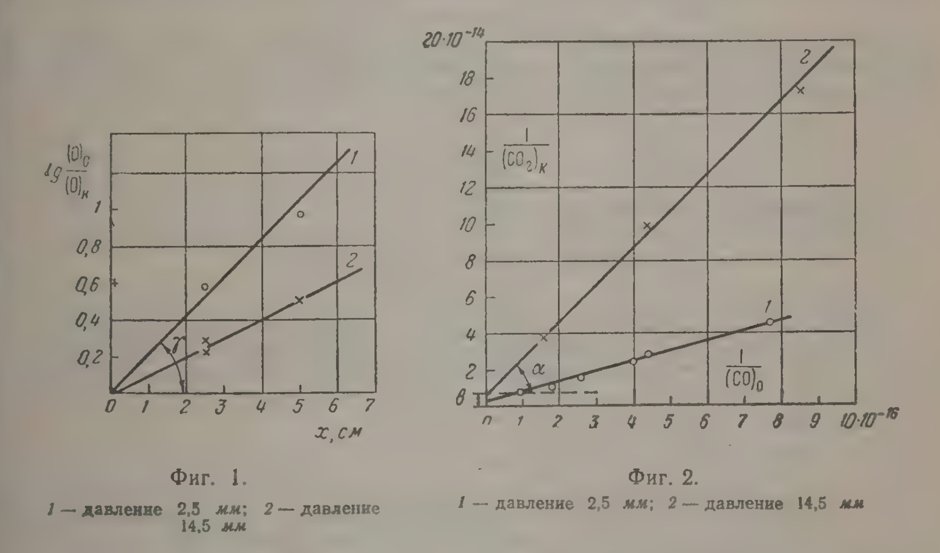
Л. И. АВРАМЕНКО и Р. В. КОЛЕСНИКОВА

К ВОПРОСУ О РОЛИ ТРЕТЬЕЙ ЧАСТИЦЫ В РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ O + CO

В предыдущей работе [1] нами была измерена эффективная константа скорости элементарной реакции атомного кислорода с молекулой окиси углерода и представлена в виде

$$k = 3 \cdot 10^{-15} \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{3000}{RT}} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$$

В этой работе мы пришли к выводу о бимолекулярном механизме этой реакции на основе опытов при постоянном давлении. Представлялось интересным проверить и уточнить эти выводы при помощи опытов, в которых концентрация третьей частицы не сохраняется постоянной. В настоящей работе методика и аппаратура были использованы те же, что и ранее]1], но реакционный сосуд был другим, в отличие от прежнего его поверхность была покрыта KCl. Были проведены опыты при двух давлениях (2,5 *мм* и 14,5 *мм*). Результаты измерений относительных концентраций атомного кислорода по длине сосуда представлены на фиг. 1. Начало координат является обязательной точкой. Данные фиг. 1 получены при температуре 428° K. Наличие пропорциональной зависимости между величинами, представленными на графике, по соображениям, изложенным ранее [1], указывает на преобладание линейной гибели атомов кислорода над квадратичной. Из фиг. 1 получены константы скорости линейной гибели k_0 для двух давлений. Вычисления проводились по формуле: $k_0 = 2{,}3\, w \operatorname{tg} \gamma$ (где w — линейная скорость струи; γ — угол наклона прямой на фиг. 1). Для давления 2,5 *мм* $k_0 = 66$ сек$^{-1}$, для давления 14,5 *мм* $k_0 = 102{,}5$.



Фиг. 1.
1 — давление 2,5 *мм*; *2* — давление 14,5 *мм*

Фиг. 2.
1 — давление 2,5 *мм*; *2* — давление 14,5 *мм*

На фиг 2 представлены результаты измерений конечных концентраций $(CO_2)_k$ в зависимости от начальной концентрации $(CO)_0$. Из данных фиг. 2 получены эффективные константы скорости реакции $O + CO \rightarrow CO_2$ для двух давлений. Вычисления констант скоростей производились по формуле:

$$k = k_1 + k_2(M) = \frac{bk_0}{\operatorname{tg} \alpha}$$

Величины b и $\operatorname{tg}\alpha$ — получаются из фиг. 2. Для давления 2,5 *мм* $k = 2{,}4 \cdot 10^{-15}$, для давления 14,5 *мм* $k = 3 \cdot 10^{-15}$ *см*$^3 \cdot$ *сек*$^{-1}$ молекул$^{-1}$. Как видно из приведенных цифр, эффективная константа скорости взаимодействия атомов O и CO слабо зависит от давления в измеренном интервале давлений.

Трактовка полученного опытного результата получается более ясная, если рассмотреть структуру измеряемой нами на опыте эффективной константы k. Представим себе схему механизма этой реакции в следующем виде:

$$O + CO \rightarrow CO_2^{*} \qquad k_1$$
$$O + CO \xrightarrow{+M} CO_2 + M \qquad k_2$$
$$O + CO \xrightarrow{+M} CO_2^{**} + M \qquad k_3$$

$$CO_2^{*} \rightarrow CO + O \qquad k_4$$
$$CO_2^{*} \rightarrow CO_2 + h\nu \qquad k_5$$
$$CO_2^{*} \xrightarrow{+M} CO_2 + M \qquad k_6$$
$$CO_2^{*} \rightarrow CO_2^{**} + \Delta h\nu \qquad k_7$$

$$CO_2^{**} \rightarrow CO_2 + h\nu \qquad k_8$$
$$CO_2^{**} \xrightarrow{+M} CO_2 + M \qquad k_9$$

$$O + O + M \longrightarrow O_2 + M \qquad k_0'''$$
$$O + M \longrightarrow \text{гибель} \qquad k_0''$$

В этой схеме CO_2^{*} — представляет собой неустойчивый комплекс, а CO_2^{**} — комплекс стабилизированный, но находящийся в возбужденном состоянии.

Из указанной схемы можно из условия стационарности

$$\frac{d\,CO_2^{*}}{dt} = 0$$

получить выражение эффективной константы в виде

$$k = (k_2 + k_3)\,M + k_1 \frac{k_5 + (k_6 + k_7)\,M}{k_4 + k_5 + (k_6 + k_7)\,M}. \qquad (1)$$

Отсутствие заметной зависимости k от M на опыте в измеряемом интервале указывает на то, что величиной $(k_2 + k_3)\,M$ в уравнении (1) можно для данного интервала давлений пренебречь. Кроме того, отсутствие зависимости от давления указывает на то, что второй член в уравнении (1) в данном интервале давления равен приближенно величине k_1. Следовательно, уравнение (1) можно записать в виде:

$$k \approx k_1.$$

Таким образом, экспериментальные данные и схема механизма реакции взаимодействия $O + CO$ указывают на преобладание бимолекулярных процессов над тримолекулярными в рассмотренном интервале давлений. Следовательно, измеренная нами эффективная константа скорости k — есть фактически константа бимолекулярного процесса k_1. Полученные опытные данные позволяют также оценить верхний предел величины суммы констант $k_2 + k_3$ тройных столкновений реакции

$$O + CO + M \xrightarrow{k_2} CO_2 + M$$

$$O + CO + M \xrightarrow{k_3} CO_2^{**} + M$$

из того факта, что в наших измерениях величины k наблюдается лишь слабый рост k от давления, лежащий в пределах погрешности измерений, можно записать неравенство:

$$(k_2 + k_3)\,M < 0{,}6 \cdot 10^{-15}\ \text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}\ \text{молекул}^{-1}$$

Подставив значение M при 428°К и $p = 14{,}5$ *мм* рт. ст., равное $3{,}3 \cdot 10^{17}$, получим:

$$(k_2 + k_3) < 2 \cdot 10^{-33}\ \text{см}^6 \cdot \text{сек}^{-1}\ \text{молекул}^{-1}$$

Полученные опытные данные подтверждают таким образом вывод, сделанный нами ранее [1] о бимолекулярном механизме этой реакции при давлениях до 10 *мм* рт. ст.

Вопрос о механизме этой реакции при более высоких давлениях также становится более ясным. Так, например, на основе наших данных можно показать, что в условиях пламени окиси углерода при атмосферном давлении и температуре 2000°К будет преобладать бимолекулярный механизм реакции атомов O с CO. Действительно, вычисляя значение эффективной константы по нашей формуле:

$$k = 3 \cdot 10^{-15} \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{3600}{RT}}\ \text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}\ \text{молекул}^{-1}$$

для $T = 2000°$, получим $k = 6{,}4 \cdot 10^{-14}$ $см^3 \cdot сек^{-1}$, в то время как произведение $(k_2 + k_3) M$, определяющее скорость тримолярного процесса при $T = 2000°$ и $p = 760$ *мм* рт. ст., составляет максимум $7{,}5 \cdot 10^{-15}$ $см \cdot сек^{-1}$. Из сравнения скоростей реакции эффективной и скорости тримолекулярного процесса видно преобладание бимолекулярного процесса. Этот вывод находится в хорошем согласии с выводом Зельдовича и Семенова [2]. Эти авторы на основе сравнения опыта с теорией для скорости горения CO пришли к заключению о том, что бимолекулярный механизм реакции $O + CO \longrightarrow CO_2$ лучше удовлетворяет опыту, чем тримолекулярный механизм.

В условиях низких температур и высоких давлений не исключено преобладание тримолекулярного механизма, однако это не является очевидным и требует дополнительных исследований.

ВЫВОДЫ

1. Измерена константа скорости реакции $O + CO$ при разных давлениях.
2. Реакция $O + CO \longrightarrow CO_2$ является бимолекулярной в широком интервале температур и давлений.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
20.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1562.
2. Я. Б. Зельдович и Н. Н. Семенов, Ж. эксперим. и теор. физ. 10, 1427 (1940)

С. Л. КИПЕРМАН

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА С УГЛЕРОДОМ

Величина энергии связи поверхности никелевого катализатора с углеродом была оценена Баландиным [1] из сравнения относительной легкости протекания различных реакций сложных органических соединений и была вычислена нами [2,3] из кинетических данных. Для ее термодинамической оценки рассмотрим равновесие реакции

$$x[K] + A = [K]_x A, \tag{1}$$

где A — атом реагирующего вещества, взаимодействующий n-валентностями с x атомов $[K]$ поверхности катализатора.

Под энергией связи $Q_{A-[K]}$ будем понимать величину теплового эффекта реакции (1) $-\Delta H'$, отнесенную к одной валентности A, т. е.

$$Q_{A-[K]} = -\frac{1}{n}\Delta H'. \tag{2}$$

При этом рассматриваем атомы $[K]$ не в свободном состоянии, как обычно делается при расчетах энергий разрыва связей [4,5], а в соответствии с проведенными ранее расчетами, как составную часть поверхности катализатора со свободными валентностями. Если реакцию (1) отнести к одному атому $[K]$, т. е.

$$[K] + 1/x\, A = [K]\, A_{1/x}, \tag{3}$$

то можно написать

$$Q_{A-[K]} = -\frac{x}{n}\Delta H, \tag{4}$$

где $-\Delta H$ — тепловой эффект реакции (3).

Для аналогичного взаимодействия с атомами K, входящими в объем кристаллической решетки катализатора

$$K + 1/x^*\, A = KA_{1/x^*}, \tag{5}$$

имеем:

$$Q^*_{A-K} = -\frac{x^*}{n}\Delta H^*, \tag{6}$$

где все величины относятся к объемной фазе катализатора. Из уравнений (4) и (6) получаем

$$Q_{A-[K]} = \frac{x^*}{x} Q^*_{A-K} - \frac{x}{n}(\Delta H - \Delta H^*). \tag{7}$$

В работах [6—8] предполагалось, что при переходе от объемного соединения к соответствующему поверхностному соединению величина энтропии меняется настолько мало, что ее изменением можно пренебречь. Это предположение вытекает из применимости теплового закона Нернста к явлениям адсорбции [9] и оправдывается полученными результатами. В частности, такое предположение было сделано для поверхностных соединений никелевого катализатора с кислородом. Из аналогичного предположения в данном случае вытекает

$$\Delta H - \Delta H^* \approx \Delta F - \Delta F^* \tag{8}$$

[ΔF и ΔF^*— изменение свободной энергии реакций (3) и (5)], откуда

$$Q_{A-[K]} = \frac{x}{x^*} Q^*_{A-K} - \frac{x}{n}(\Delta F - \Delta F^*). \tag{9}$$

Величины ΔH и ΔF могут, в отличие от ΔH^* и ΔF^*, меняться на разных участках поверхности или при разных степенях ее покрытия. Для равномерно неоднородной поверхности, как показано в работе [6], величина энтропийного слагаемого не меняется в области средних покрытий поверхности; в области малых или больших заполнений следует внести поправки на „конфигурационный член“ энтропии, значение которого дано в работе [8]. Таким образом, за величины ΔH или ΔF можно принимать средние их значения для данной поверхности или рассматривать их для отдельных участков разных степеней покрытия. Так как величины Q^*_{A-K} могут быть вычислены из табличных данных для соответствующих объемных соединений, вопрос о нахождении $Q_{A-[K]}$ сводится к определению избыточной энергии поверхностного соединения $[K]A_{1/x}$.

Примем, что избыточная свободная энергия $(\Delta F - \Delta F^*)$ определяется, в основном, избыточной свободной энергией поверхностных атомов катализатора, свободные валентности которых насыщают валентности A. Это допущение, которое представляется естественным, позволяет применить уравнение (9) для нахождения величин $Q_{A-[K]}$ различных поверхностных соединений данного катализатора с A, A', A'' и т. п., если известно значение избыточной свободной энергии одного из таких поверхностных соединений.

Используя указанные предположения, рассмотрим равновесие

$$[Ni] + 1/x\, C_{(газ)} = [Ni]\, C_{1/x}. \tag{10}$$

Для объемной фазы никеля имеющиеся данные относятся к реакции

$$Ni_{(тв)} + 1/x^* C_{(тв)} = NiC_{1/x^*\,(тв)}, \tag{11}$$

изменение энтальпии которой можно вычислить (как это сделано в работе [10]) из равновесия

$$Ni\, C_{1/x^*} + 2/x^* H_2 = Ni + 1/x^*\, CH_4. \tag{12}$$

По данным [10], величина $-\Delta H$ реакции (11) равна $(7{,}4/x^*)$ *ккал/М* (в интервале 350—650°), а из данных [11] в интервале 226—285° $-\Delta H$ равна 5,0/3—6,5/3 *ккал/М*. По калориметрическим данным, полученным из значений теплот сгорания, $-\Delta H = -9{,}2/3$ *ккал/М* [12].

Более надежными в этом случае мы будем считать данные [10]. Так как указанные выше данные относятся к твердому состоянию углерода, то для наших расчетов учтем переход

$$C_{(тв)} = C_{(газ)}. \tag{13}$$

Согласно последней сводке Кондратьева [5], теплота атомизации углерода равна 171,3 *ккал/г-ат*. Величина $(\Delta F - \Delta F^*)$ для равновесия $[Ni] + {}^1/_2 O_2 = [Ni]\,O$ на никелевом катализаторе (не содержащем промоторов и носителя), поверхность которого равномерно неоднородна, согласно нашим данным [7,8] меняется от 1,6 до 4,2 *ккал/М*, среднее $(\Delta F - \Delta F^*)$ для $x=1$ и $n=2$ равно 2,9 *ккал/М*, а на одну валентность —1,45 *ккал/М*.

Состав объемного карбида никеля отвечает значению $x^*=3$. Состав поверхностного соединения $[Ni]C_{1/x}$ может меняться, в зависимости от степени покрытия поверхности, от $x=\infty$ до $x=1$ (ковалентный радиус углерода равен 0,71 — 0,75 Å, площадь, занимаемая атомом никеля для наиболее плотных граней (111) и (100), встречающихся на поверхности наиболее часто, равна в среднем $5{,}74 \cdot 10^{-16}$ *см*²). Для средних покрытий поверхности x близок к 2. Таким образом, поправка на величину избыточной свободной энергии, согласно уравнению (9), для $x=2$ составит 2,9 *ккал/М*, а при меньших покрытиях, если $x=4$, она будет 6 *ккал/М*.

Таким путем из наших данных об избыточной свободной энергии и данных [10] и [11] о равновесии (12), при помощи уравнения (9), пренебрегая температурной зависимостью ΔH, получаем для средних степеней покрытия никелевого катализатора величину энергии связи $Q_{C-[Ni]}$, равную 26,6—26,9 *ккал/М*. Значения ее близки к вычисленной нами ранее из кинетических данных величине энергий связи никелевого катализатора с углеродом, на-

ходящимся в соединении по соседству с двойной связью [2,3]. Эта величина, пересчитанная на вновь принятую теплоту атомизации углерода [5], равна 28,1 *ккал/М* [13].

При полном покрытии поверхности аналогичным путем получаем $Q_{C-[Ni]} = 14{,}0 - 14{,}1$ *ккал/М*, близкую к вычисленной из кинетических данных энергии связи с углеродом, находящимся в соединении по соседству с ординарной связью [3,13].

Отметим, что уравнение (9) сохраняется, когда A входит в более сложное соединение $A - R$, содержащее другие адсорбирующиеся атомы, если в ходе реакции имеет место полная диссоциация $A - R$ на поверхности катализатора. В этом случае в выражение для теплового эффекта реакции входит теплота диссоциации $A - R$, а значение $Q_{A-[K]}$ не меняется, что видно из сравнения реакции (1) и реакций:

$$x[K] + A - R = [K]_x A + R; \qquad (14)$$

$$y[K] + A - R = [K]_y R + A; \qquad (15)$$

$$(x + y)[K] + A - R = [K]_x A + [K]_y R. \qquad (16)$$

В случае, если в ходе реакции на поверхности вначале не происходит полного разрыва связи $A - R$, то значения $Q_{A-[K]}$ могут различаться. Однако на металлических катализаторах доля разрываемой при адсорбции связи близка к 0,9—1 [14], поэтому указанное различие, по сравнению с величинами $Q_{A-[K]}$, должно быть невелико.

Приношу глубокую благодарность А. А. Баландину за внимание и интерес к работе

ВЫВОДЫ

Рассчитаны величины энергии связи поверхности никелевого катализатора с углеродом при помощи предположения о том, что избыточная свободная энергия поверхностных соединений определяется, в основном, избыточной свободной энергией поверхности катализатора.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин. Ж. общ. химии 12, 337 (1942); Докл. АН СССР 107, 85 (1956).
2. С. Л. Киперман и А. А. Баландин, Докл. АН СССР 113, 335 (1957).
3. С. Л. Киперман и А. А. Баландин, Ж. физ. химии 33, 2045 (1959).
4. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ. М., 1956.
5. В. Н. Кондратьев, Успехи химии 26, 861 (1957).
6. Н. В. Кулькова и М. И. Темкин, Ж. физ. химии 31, 2017 (1957).
7. С. Л. Киперман, А. А. Баландин и И. Р. Давыдова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1129.
8. С. Л. Киперман, А. А. Баландин и И. Р. Давыдова, Сб. «Кинетика и катализ», Изд. АН СССР, М., 1960.
9. М. И. Темкин, Ж. физ. химии 4, 573 (1933).
10. F. E. C. Scheffer, J. Dokkum u. Al., Rec. 45, 803 (1926).
11. L. C. Browning, P. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1860 (1950).
12. W. A. Roth, G. Müller, Z. angew. Chem. 42, 981 (1929).
13. С. Л. Киперман и А. А. Баландин, Сб. «Кинетика и катализ», Изд. АН СССР, М., 1960.
14. С. Л. Киперман, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 2054.

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и *В. В. КИСЕЛЕВА*

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ N-МЕТИЛНИКОТОНА И PY-N-МЕТИЛМЕТАНИКОТОНА

В 1925—1926 гг. Каррер и сотрудники получили окислением Ру-йодметилата никотина так называемый N-метилникотон (т. пл. 85°), которому они приписали строение 1-метил-3-[1′-метилпирролидил-(2′)] пиридона-2 (I) [1]. Основанием для такого вывода послужила, так полагали авторы, идентичность хлорпиридинкарбоновой кислоты, полученной ими из (I), с 2-хлорникотиновой кислотой [2]. Руководствуясь этим, мы описали [3] продукт расщепления пирролидинового кольца в веществе с т. пл. 85° так

называемый Py-N-метилметаникотон; как замещенный в положении «3» N-метилпиридон-2(II). Однако позднее в связи с появлением реферата работы Тацуно [4] нам при-

(I) (II)

шлось вернуться к вопросу о строении исходного N-метилникотона, а следовательно и Py-N-метилметаникотона. Тацуно описывает выделенный им продукт окисления Py-N-метилникотиниевой соли [жидкость с т.кип. 165—170° (7 *мм*)], как N-метил-3-[N-метилпирролидил-(2)]пиридон-6 (III) *; с таким представлением согласуется величина найденного им дипольного момента и, кроме того, тот факт, что другая аналогичная соль никотина — Py-N-(β-фенетил)никотинийбромид дает при окислении в тех же условиях соответствующий замещенный в положении «5» пиридон-2 (IV) [5]. Подобную же точку зрения относительно места атаки окислителем никотиниевой соли высказали

(III) (IV)

ранее Сугасава и Кирисава [6], которые тогда же отметили, что направление процесса окисления трех замещенных солей пиридиния зависит от природы заместителя и, конечно, от условий окисления **. Учитывая вышеуказанные факты, было целесообразно воспроизвести окисление Py-N-метилникотиниевой соли в условиях, выбранных Тацуно, и сравнить образовавшееся соединение с N-метилникотоном Каррера. Это оказалось возможным после того, как Тацуно, по нашей просьбе, прислал нам оттиск своей работы, вышедшей на японском языке ***. Полученный нами таким путем продукт после перегонки в вакууме закристаллизовался и оказался идентичным, как по температуре плавления основания (85°), так и по температуре плавления пикрата, с упомянутым соединением Каррера.

Чтобы можно было произвести окончательный выбор между формулами (II) и (III), мы остановились на способе доказательства, аналогичном использованному Сугасава и Тацуно [5] при исследовании продукта окисления Py-N-(β-фенетил) никотинийбромида — гофмановском расщеплении Py-йодметилата N-метилникотона с последующим окислением полученного десоснования перманганатом калия. При этом была выделена, правда, лишь с небольшим выходом, описанная рядом исследователей 1,6-дигидро-1-метил-6-оксоникотиновая кислота (VIII) с т. пл. 240° [8, 9]. Та же кислота была получена нами из альдегида (X), выделенного после озонирования основания (IX). Тем самым определяется и строение (VI) взятого для расщепления йодметилата, а следовательно, и строение (V) для N-метилникотона Каррера — 1-метил-5-[1-метилпирролидил-(2′)]пиридон-2. Тогда и описанный нами ранее [3] Py-N-метил-α-метаникотон должен иметь строение (IX) — 1-метил-5-[4′-метиламинобутенил-(1′)]пиридон-2

(V) (VI) (VII)

* Это соединение правильнее было бы назвать 1-метил-5 [1′-метилпирролидил-(2′)] пиридоном-2.

** Более полные данные по этому вопросу см. в обзоре Тиагараяна [7].

*** Мы пользуемся случаем еще раз выразить Тацуно нашу благодарность.

$$\rightarrow \text{(VIII): 1-метил-2-оксо-пиридин-5-COOH; (IX): } CH=CHCH_2CH_2NHCH_3\text{; (X): CHO}$$

O, N, CH_3 (VIII) — COOH

$CH=CHCH_2CH_2NHCH_3$, O, N, CH_3 (IX)

CHO, O, N, CH_3 (X)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Метил-5-[1′-метилпирролидил-(2′)] пиридон-2 (V). 1) По методике, описанной Каррером [1], получен кристаллический продукт, после перекристаллизации из гептана, т. пл. 86°; 2) в условиях, описанных Тацуно [4], продукт (V), полученный сначала в виде масла, после двукратной перегонки в вакууме при 7 *мм* (т. кип. 168—172°) закристаллизовался (т. пл. 82—85°); после перекристаллизации из гептана т. пл. 85°, продукт не давал понижения температуры плавления в смеси с веществом, полученным по методу Каррера.

Йодметилат 1-метил-5-[1′-пирролидил-(2′)] пиридона-2 (VI). Получен нагреванием 10 *г* N-метилникотона (V) с йодистым метилом (4 *мл*) в спирте. При перекристаллизации его из спирта получилось 14,6 *г* кристаллов с т. пл. 210—211°; выход 84%. Найдено: С 42,92; 43,08; Н 5,67; 5,94; J 37,42; 37,94%. $C_{12}H_{19}ON_2J$. Вычислено: С 43,11; Н 5,69; J 38,02%.

1-Метил-5-[4′-диметиламинобутенил-(1′)] пиридон-2 (VII). Получен из йодметилата (VI) (12,5 *г*), обычным методом расщепления, по Гофману, соответствующего четвертичного основания. Выделенное темное масло перегнано в вакууме при пропускании тока сухого азота. Собрано 6,4 *г* (выход 83%) светло-желтого масла с. т.кип. 163—163,5° (1 *мм*); при стоянии оно быстро темнеет. Найдено: С 69,14; 69,09; Н 8,79; 8,89; N 13,48; 13,28%. $C_{12}H_{18}N_2O$. Вычислено: С 69,9; Н 8,74; N 13,59%.

Окисление 1-метил-5-[4′-диметиламинобутенил-(1′)] пиридона-2 (VII). 3,1 *г* (0,015 *M*) (VII) растворены в 300 *мл* чистого сухого ацетона и окислены добавлением порошкообразного $KMnO_4$. Осадок отфильтрован, суспендирован в воде и переведен в раствор путем пропускания SO_2. Из ацетонового фильтрата выделено 1 7 *г* исходного основания. Водный раствор упарен, и высушенный остаток извлечен абсолютным спиртом. Из спиртового раствора выделено 0,3 *г* кристаллов кислоты (VIII), плавящихся при 234—236°; выход 25%, считая на вошедший в реакцию (VII). После перекристаллизации т.пл. 238° (иглы из спирта). По литературным данным температура плавления 1,6-дигидро-1-метил-6-оксоникотиновой кислоты 238°; 240° [8, 9] (температура плавления 1,2-дигидро-1-метил-2-оксоникотиновой кислоты 183° [10]).

Озонирование дихлоргидрата 1-метил-5-[4′-метиламинобутенил(1′)]пиридонах-2 2,65 *г* дихлоргидрата основания (IX) были проозонированы в условиях, описанных Гольдфарбом и Карауловой для 2-амино-3-[4′-ацетилметиламинобутенил-1′)] пиридина [11]. Выделен 1,6-дигидро-1-метил-6-оксо-3-пиридилальдегид (0,2 *г*) с т. пл. 118 5—120° (из октана). Найдено: С 60,94; 60,75; Н 5,25; 5,11; N 10,16; 10,31%. $C_7H_7O_2N$. Вычислено: С 61,31; Н 5,11; N 10 22%. Динитрофенилгидразон имеет т. пл. 278—280°.

0,1 *г* альдегида (X) окислены окисью серебра в щелочном растворе; после отделения осадка серебра из раствора выделены тонкие иглы (0,08 *г*) с т.пл. 236—237°, не дающие понижения температуры плавления в смеси с кислотой (VIII), полученной, как описано выше. Найдено: С 54,86« 54,94« Н 4,87« 4,71« N 9,05; 8,99%. $C_7H_7O_3N$. Вычислено: С 54,90; Н 4,58; N 9,15%.

ВЫВОДЫ

N-метилникотон и Py-N-метилметаникотон имеют соответственно строение 1-метил-5-[1′-метилпирролидил-(2′)]- и 1-метил-5[4′-метиламинобутенил-(1′)]пиридонов-2.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 21.VII.1959

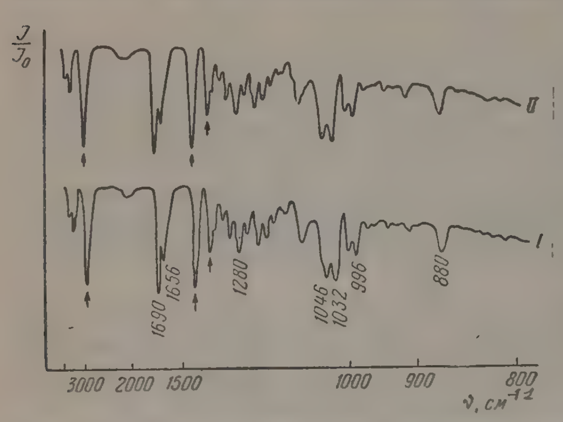
ЛИТЕРАТУРА

1. P. Karrer, R. Widmer, Helv. chim. acta 8, 364 (1925); P. Karrer, T. Takahashi, там же 9, 458 (1926).
2. А. Е. Чичибабин и А. В. Кирсанов, Ber. 57, 1163 (1924); Ж. русск. хим о-ва 56, 157 (1925).
3. Я. Л. Гольдфарб и В. В. Киселева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 903
4. T. Tatsuno. Nippon Daigaku Yakugaku, Kenkyu Hôkoku, I, 70 (1957); Chem Abstrs. 52, 9111c (1958).
5. Sh. Sugasawa, T. Tatsuno, J. Pharm. Soc. (Japan) 72, 248 (1952).
6. Sh. Sugasawa, M. Kirisawa, Pharm. Bull. (Japan) 3, 187 (1955).
7. B. S. Thygaraian, Chem. Rev. 58, 439 (1958).
8. M. E. Pullman, S. P. Colowick, J. Biol. Chem. 206, 121 (1954).
9. H. Meyer, Monatsh. 26, 1318 (1905).
10. E. Späth, G. Koller, Ber. 56, 880 (1923).; М. С. Кондакова и Я. Л. Гольдфарб, Докл. АН СССР 66, 647 (1949).
11. Я. Л. Гольдфарб и Е. Н. Караулова, Докл. АН СССР 65, 843 (1949).

Н. К. КОЧЕТКОВ, А. Я. ХОРЛИН, Л. А. ВОРОТНИКОВА и В. Е. ВАСЬКОВСКИЙ

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ХИМИЧЕСКОМУ ИЗУЧЕНИЮ КОРНЕЙ АРАЛИИ МАНЬЧЖУРСКОЙ

Аралия маньчжурская (Aralia manshurica сем. Araliaceae) — небольшое дерево, произрастающее в Приморском крае. Водные вытяжки из корней аралии маньчжурской обладают фармакологическим действием сходным с действием женьшеня, относящегося к тому же семейству (Panax ginseng. сем. Araliaceae) [1]. Никаких данных о химическом составе корней аралии маньчжурской не опубликовано. Поскольку вопрос о химической природе веществ, вызывающих хорошо известное стимулирующее действие препаратов женьшеня и других аралиевых, представляет существенный интерес, нами начато химическое изучение корней аралии маньчжурской.



Фиг. 1. ИК-спектры сапогенина, выделенного из аралии маньчжурской (I) и олеаноловой кислоты (II)

Исследованию подвергались три образца корней: 1) корни сбора 1956 г. экспедиции ВИЛАР; 2) корни парникового растения (ВИЛАР, 1957 г.) и 3) корни, заготовленные Хабаровским ГАПУ в 1958 г. Все образцы оказались идентичными по своему составу.

Предварительные исследования методом бумажной хроматографии вытяжек из корней различными растворителями показали наличие весьма сложной смеси веществ, что уже отмечалось при исследованиях женьшеня. Наряду с значительным количеством резервных сахаров, некоторого количества флаванондов и т. д. в корнях аралии отмечено высокое содержание сапонинов, первоначальные данные о природе которых и приводятся в этой заметке.

Сумма сапонинов была выделена из метанольного экстракта корней с последующей обработкой хлороформом и бутанолом и оказалась трудно поддающимся очистке аморфным веществом; гидролиз ее 5%-ной соляной кислотой дал трудно очищаемый просапогенин. Последний подвергался окончательному гидролизу смесью ацетона с соляной кислотой, в результате чего был выделен сапогенин состава $C_{30}H_{48}O_3$; т. пл. 305—308°; $[\alpha]^{20}_D + 82,8°$, который соответствовал олеаноловой кислоте. Идентичность его с последней была подтверждена полным сходством ИК-спектров с заведомой олеаноловой кислотой (фиг. 1).

В результате гидролиза суммы сапонинов хроматографически определяются четыре моносахарида, из которых один является глюкозой. Эти предварительные данные указывают на то, что сапонины аралии маньчжурской относятся к группе тритерпеновых сапонинов, данные о которых в литературе весьма ограниченны. Исследования по установлению строения сапонина аралии продолжаются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение суммы сапонинов. 1 *кг* измельченных воздушно-сухих корней аралии маньчжурской подвергают пятикратному извлечению горячим метанолом. Объединенные экстракты упаривают досуха, и аморфный остаток сушат в вакуум-эксикаторе, вес 50 *г*; 45 *г* продукта растворяют в 200 *мл* водного слоя смеси хлороформ — этанол — вода (3 : 1 : 4); раствор извлекают трижды по 100 *мл* хлороформенным слоем указанной смеси, затем пятикратно н.бутанолом по 100 *мл*. Соединенные бутанольные вытяжки упаривают до $^1/_5$ первоначального объема, выпавший кристаллический осадок отфильтровывают, промывают на фильтре бутанолом и сушат в вакууме. Вес — 15,0 *г*; при нагревании до 250—288° вещество разлагается с возгонкой олеановой кислоты.

Просапогенин. 15,0 *г* сапогенина растворяют в 250 *мл* 0,5%-ной соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане в течение 4 час. Выпавший гидрофильный осадок центрифугируют, промывают водой и сушат в вакууме. Вес 6,3 *г*, вещество разлагается при 250—280° с выделением олеаноловой кислоты.

Олеаноловая кислота. 2,0 *г* просапогенина растворяют в 50 *мл* ацетона и 5 *мл* концентрированной соляной кислоты. Раствор кипятят 6 час., затем разбавляют 100 *мл* воды, дважды извлекают эфиром, эфирные вытяжки промывают водой и встряхивают с 50 *мл* 5%-ной NaOH, осадок растворяют в смеси эфир — спирт (100 *мл*, 1 : 1), подкисляют раствор соляной кислотой и растворители отгоняют досуха. Полученную олеаноловую кислоту перекристаллизовывают дважды из абсолютного этанола; вес 0,4 *г*;

т пл. 305—308°; смешанная проба с заведомым образцом не дает депрессии температуры плавления, $[\alpha]_D^{20}$ + 82,8° (c = 0,8 в $CHCl_3$).

Литературные данные для олеаноловой кислоты [2]; т. пл. 307—308°, $[\alpha]_D^{20}$ +83,6° (c = 0,8).

ВЫВОДЫ

В корнях аралии маньчжурской (Aralia manshurica) доказано присутствие тритерпеновых сапонинов — производных олеаноловой кислоты.

Институт химии природных соединений
Академии наук СССР
и Институт фармакологии и химиотерапии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
21.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Ильинская, Аптечное дело 1954, № 4, 18.
2. К. А. Серова и Л. М. Уткин, Ж. общей химии 29, 336 (1959).

Д. А. БОЧВАР, Э. С. БОГАТОВА и А. Л. ЧИСТЯКОВ

РАСЧЕТ МЕТОДОМ МО ЛКАО МОЛЕКУЛЫ ТЕТРАФЕНИЛЦИКЛОБУТАДИЕНА

В частном сообщении профессора А. Т. Балабана (Румынская Народная Республика) ставится вопрос о возможности образования в одной реакции молекулы тетрафенилциклобутадиена. В связи с этим мы считаем целесообразным привести результаты расчета этой молекулы простейшим методом МО ЛКАО при обычных его допущениях. Результаты таковы.

1) Молекула не имеет замкнутой электронной оболочки в смысле Хюккеля.

2) Распределение энергетических уровней следующее: $\alpha + 2{,}61\ \beta$; $\alpha + 2{,}10\ \beta$ (дважды вырожден); $\alpha + 2{,}05\ \beta$; $\alpha + 1{,}79\ \beta$; $\alpha + 1{,}26\ \beta$ (дважды вырожден); $\alpha + 1{,}11\ \beta$; $\alpha + \beta$ (четырежды вырожден); $\alpha + 0{,}76\ \beta$; α (дважды вырожден). Остальные (разрыхляющие) уровни расположены на шкале энергии симметрично связывающим относительно α; α — означает кулоновский, а β — резонансный интеграл.

3) Энергия сопряжения равна 10,08 β.

4) Выигрыш в энергии сопряжения сравнительно с четырьмя фенильными и одним циклобутадиеновым кольцами равен 2,08 β.

5) Выигрыш в энергии сопряжения сравнительно с двумя молекулами стильбена равен 0,34 β.

Таким образом, с точки зрения такого простого расчета даже тогда, когда модель предполагается плоской, нет оснований допускать устойчивость молекулы тетрафенилциклобутадиена. В действительности же эта молекула не может быть плоской из-за пространственных затруднений. В расчете принято, что скелет молекулы имеет форму «пропеллера» с углом поворота фенильных колец относительно плоскости циклобутадиенового кольца в 30°46′. Указанная величина получена из предположения, что ядра ближайших друг к другу атомов водорода соседних фенильных колец удалены на удвоенный радиус Ван-дер-Ваальса.

В согласии со статьей [1], значение резонанского интеграла между (ближайшими) атомами углерода фенильного и циклобутадиенового кольца принято равным $\beta \cos^2 30°46'$.

Результаты расчета с учетом некомпланарности: $\alpha + 2{,}51\ \beta$; $\alpha + 2{,}07\ \beta$ (дважды вырожден); $\alpha + 2{,}03\ \beta$. $\alpha + 1{,}80\ \beta$; $\alpha + 1{,}20\ \beta$ (дважды вырожден); $\alpha + 1{,}08\ \beta$; $\alpha + \beta$ (четырежды вырожден); $\alpha + 0{,}81\ \beta$; α (дважды вырожден). Остальные (разрыхляющие) уровни расположены на шкале энергии симметрично связывающим относительно α. Энергия сопряжения равна 9,54 β; выигрыш в энергии сопряжения сравнительно с четырьмя фенильными и одним циклобутадиеновым кольцами равен 1,54 β, а сравнительно с двумя молекулами транс-стильбена равен — 0,22 β.

Тем самым показано, что (как и следовало ожидать) энергия сопряжения понижается и остается в силе вывод о неустойчивости молекулы тетрафенилциклобутадиена

ВЫВОДЫ

С точки зрения простого метода МО ЛКАО нет оснований ожидать устойчивости молекулы тетрафенилциклобутадиена.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
22.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Preuss, Z. Naturforsch. 12a, 603 (1957).

А. У. ГОРБАНЕВ, Ю. М. КЕССЛЕР, Ю. М. ПОВАРОВ, Э. С. СЕВАСТЬЯНОВ и В. В. КРЫЛОВ

К ВОПРОСУ О «СВЯЗАННОЙ» И «СВОБОДНОЙ» ВОДЕ

Для объяснения причин расхождения теории Дебая — Гюккеля [1] с опытом различными авторами был предложен ряд уравнений, в которых учитывается «связывание» воды ионами. Во всех случаях это достигается введением в уравнения в процессе их вывода соотношения

$$N_1 = N_1^0 - hN_2, \tag{1}$$

где N_1 — число «свободных», а $N^0{}_1$ — полное число молекул воды в растворе; N_2 — число молекул электролита; h — число гидратации. Конечные уравнения содержат сумму дебаевского и дополнительных членов, по крайней мере часть которых зависит от h. Величина h подбирается эмпирически из сопоставления полученных уравнений с опытом, исходя из допущения, что расхождение теории [1] с опытом обусловлено уменьшением числа «свободных» молекул воды. Найденные таким путем h лежат в пределах 0—14. При этом физический смысл h при, например $h < 1$, оказывается совершенно неясным.

Запишем выражение (1) в виде

$$N_1 = N_1^0 - N_2 \sum_i \nu_i h_i, \quad h = \sum_i \nu_i h_i, \tag{2}$$

где ν_i — число i-ых ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита. По смыслу уравнения (2) h_i есть число молекул воды, жестко связанной с ионом. Хорошо известно, однако [2], что даже ближайшие к иону молекулы воды в общем случае сохраняют значительную подвижность, поэтому h_i не может быть отождествлено с координационным числом n_i. Естественно считать, что h_i пропорционально n_i. Подвижность молекул воды, находящихся непосредственно рядом с ионом, следует сопоставлять с подвижностью молекул воды, находящихся в контакте только с другими молекулами воды. Это можно сделать, исходя из положений, развитых Самойловым [2]. Обозначим среднее время пребывания молекулы воды в положении равновесия вблизи иона и в водном окружении τ_i и τ соответственно. Тогда $\tau_i/(\tau_i + \tau)$ и $\tau/(\tau_i + \tau)$ — суть доли времени пребывания данной молекулы в непосредственной близости к иону и вдали от него. Их разность характеризует степень «связывания» воды ионом. Так как нас интересует не абсолютная подвижность молекул, а ее изменение по сравнению с чистым растворителем, то следует положить

$$h_i = Kn_i \frac{\tau_i - \tau}{\tau_i + \tau} = Kn_i f_i, \quad f_i = \frac{(\tau_i^0/\tau^0)\exp(\Delta E_i/RT) - 1}{(\tau_i^0/\tau^0)\exp(\Delta E_i/RT) + 1}, \tag{3}$$

где K — коэффициент пропорциональности; $\Delta E_i = E_i - E$, E_i и E — значения соответствующих потенциальных барьеров. Значение K можно определить из условия $h_i = n_i$ при $\Delta E_i = \infty$, откуда $K = 1$. Окончательно получим

$$N_1 = N_1^0 - N_2 \sum_i \nu_i n_i f_i. \tag{4}$$

Таким образом

$$h = \begin{cases} \sum_i \nu_i n_i \text{ при } \Delta E_i = \infty, \\ 0 \text{ при } \Delta E_i = 0, \\ -\sum_i \nu_i n_i \text{ при } \Delta E_i = -\infty. \end{cases} \tag{5}$$

Как видно, $h = n_\pm = \sum_i \nu_i n_i$ только при предельном случае положительной гидратации. При $0 < \Delta E_i < \infty$ $h < n_\pm$ и выражает поправку на эффективное связывание молекул воды ионами. При $\Delta E_i < 0$, $f_i < 0$ и $N_1 > N_1^0$; в этом случае ионы увеличивают подвижность молекул воды, что проявляется как бы в увеличении их эффективного количества. При $\Delta E_i = \infty$ $h_i = -\nu_i n_i$, но так как [3]

$$n_i = (\tau_i^0/\tau^0)\, n \exp(\Delta E_i/RT), \tag{6}$$

где n — координационное число воды в воде, то при $\Delta E_i = -\infty$ $n_i = 0$ и, следовательно $h_i = 0$. $n_i = 0$ следует понимать в том смысле, что в непосредственном контакте с ионом молекул воды нет. Действительно, при $E_i \to 0$ ($\Delta E_i \to -E$) минимум на потенциальной кривой, расположенный на расстоянии $r_{ион} + r_{H_2O}$ от иона, выравнивается и при $E_i = 0$ перестает существовать. Практически этот случай вряд ли когда-нибудь осуществляется; в реальных случаях $\infty > \Delta E_i > -E$, $E > 0$, $n_{\pm} > h > -n_{\pm}$.

Для расчетов было использовано уравнение Робинзона и Стокса [4], аналогичное уравнению Бьеррума [5] и переходящее при $h = 0$ в уравнение [1], и уравнение Глюкауфа [6], дающее результаты, очень близкие с результатами [4], но не переходящее в [1] при $h = 0$. Вычислим ΔE_{Cl^-} из $h_{NaCl} = 3{,}5$ и $h_{KCl} = 1{,}9$, взятых по [4], принимая $n_{\pm}$ и $\Delta E_{\pm}$ по [2] и n_{Cl} по [7]. τ_i^0/τ^0 найдем из (6) по данным [2]. Получим $\Delta E_{Cl^-} = 0{,}41$ и $0{,}64$ *ккал/г-ион* из данных для NaCl и KCl соответственно. Эти результаты не только сильно расходятся между собой, что не должно было бы иметь места, если бы расхождение теории [1] с опытом зависело только от пренебрежения ею „связыванием" воды ионами, но и отличаются по знаку от вычисленных из подвижностей ионов и диффузии [2]. Если считать, следуя [4], $\Delta E_{Cl^-} = 0$, то получим $\Delta E_{Na^+} = 1{,}41$ и $\Delta E_{K^+} = 0{,}79$ *ккал/г-ион*, в то время как по [2] соответствующие значения составляют $0{,}25$ и $-0{,}25$ *ккал/г-ион*. Расхождения еще больше увеличиваются, если определить h из опыта, полагая средний ионный диаметр в дебаевском члене равным сумме кристаллографических радиусов ионов. Это соответствует допущению проницаемости гидратных оболочек ионов и представляется разумным по крайней мере в случае электролитов, составленных из ионов, обладающих отрицательной гидратацией. Так, для KCl при $c = 0{,}1$ *мол/л* получается $h = 6$, откуда $\Delta E_{K^+} \approx 1$, 1 *ккал/г-ион*. В [6] были оценены h_i; используя их и приравнивая $n_i f_i = h_i$, находим $\Delta E_{Na^+} = 0{,}7$, $\Delta E_{K^+} = 0{,}2$ и $\Delta E_{Cl^-} - 0{,}2$ *ккал/г-ион*, что опять-таки сильно расходится с [2] (по [2] $\Delta E_{Cl^-} = -= 0{,}27$ *ккал/г-ион*). Вычисление h дает $h_{NaCl} = -0{,}99$ и $h_{KCl} = -1{,}71$, в то время как в [6], так же, как и в [4] принято в обоих случаях $h > 0$. Отрицательное h_{NaCl} получается из-за того, что увеличение подвижности воды ионами хлора перевешивает „связывание" ее ионами натрия. Таким образом, расчеты показывают, что учета одного только изменения подвижности воды ионами („связывания" воды) недостаточно для объяснения расхождения теории [1] с опытом. Это же заключение вытекает из факта, видного из таблицы h [4], неаддитивности значения h_i, вычисленных из опыта. Следует отметить, что чисто качественное указание на недостаточность этой поправки содержится в [8].

Уравнения (3) и (4) в принципе позволяют определять координационные числа и ΔE_i из экспериментальных данных по коэффициентам активности. Для этого необходимо знать долю эффекта, приходящуюся на „связывание" воды ионами, и ΔE_i или n_i. Для приближенного расчета n_i в случае сильно гидратированных ионов можно полагать $\Delta E_i = \infty$ ввиду быстрого стремления f_i к единице при увеличении ΔE_i.

ВЫВОДЫ

Выяснен физический смысл поправки на „связывание" воды ионами и предложено уравнение для ее точного расчета.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
27.VII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye, E. Hückel, Phys. Z. **24**, 185, 305 (1923).
2. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, АН СССР, М., 1957.
3. О. Я. Самойлов, Докл. АН СССР, **121**, № 6, 1043 (1958).
4. R. H. Stokes, R. A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1870 (1948).
5. N. Bjerrum, Z. anorgan. und allgem. Chem. **109**, 275 (1920).
6. E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. **51**, 1235 (1955).
7. G. W. Brady, J. Chem. Phys. **28**, 464 (1958).
8. R. A. Robinson, R. H. Stokes, Electrolyte solutions, Butterworths Sci. Publ., London (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 3

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

О ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ АЛКАНОВ В ПЯТИЧЛЕННЫЕ ЦИКЛАНЫ НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Глубокоуважаемый редактор!

При исследовании реакции дегидрогенизации 2,2,4-триметилпентана на алюмохромокалиевом катализаторе мы обнаружили явление замыкания этого алкана в пятичленный циклан. Во фракции с т. кип. 98,5—105,6° парафиновой части катализата 2,2,4-триметилпентана (катализат был получен в опытах, проведенных при 550° и объемной скорости 1,1 час$^{-1}$) методом комбинационного рассеяния, а также при помощи газо-жидкостной хроматографии доказано присутствие 1,1,3-триметилциклопентана в количестве 10—15%. Этот углеводород найден также и в парафиновой части катализата изооктана, полученного при 500°

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[Al_2O_3+Cr_2O_3+K_2O]{500-550^\circ} \begin{array}{c} CH_3\diagdown \\ CH_3\diagup \end{array}\!\!\begin{array}{l} C-CH_2 \\ |\quad\;\; | \\ CH_2\,CH-CH_3 \\ \;\diagdown\;\diagup \\ \;\;CH_2 \end{array}$$

Приведенный здесь экспериментальный факт лишний раз подтверждает возможность протекания реакции дегидроциклизации алканов в соответствующие пятичленные цикланы на окисных катализаторах. Дегидроциклизация н.пентана в циклопентан на таких катализаторах наблюдалась нами и ранее [1].

Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин и Т. П. Добрынина

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.XII.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин и др. Докл. АН СССР **92**, 345 (1953); Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 567; **1957**, 875; Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина и Е. А. Тимофеева, Revue de l'Institut Français du Petrole **11**, 1485 (1956).

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

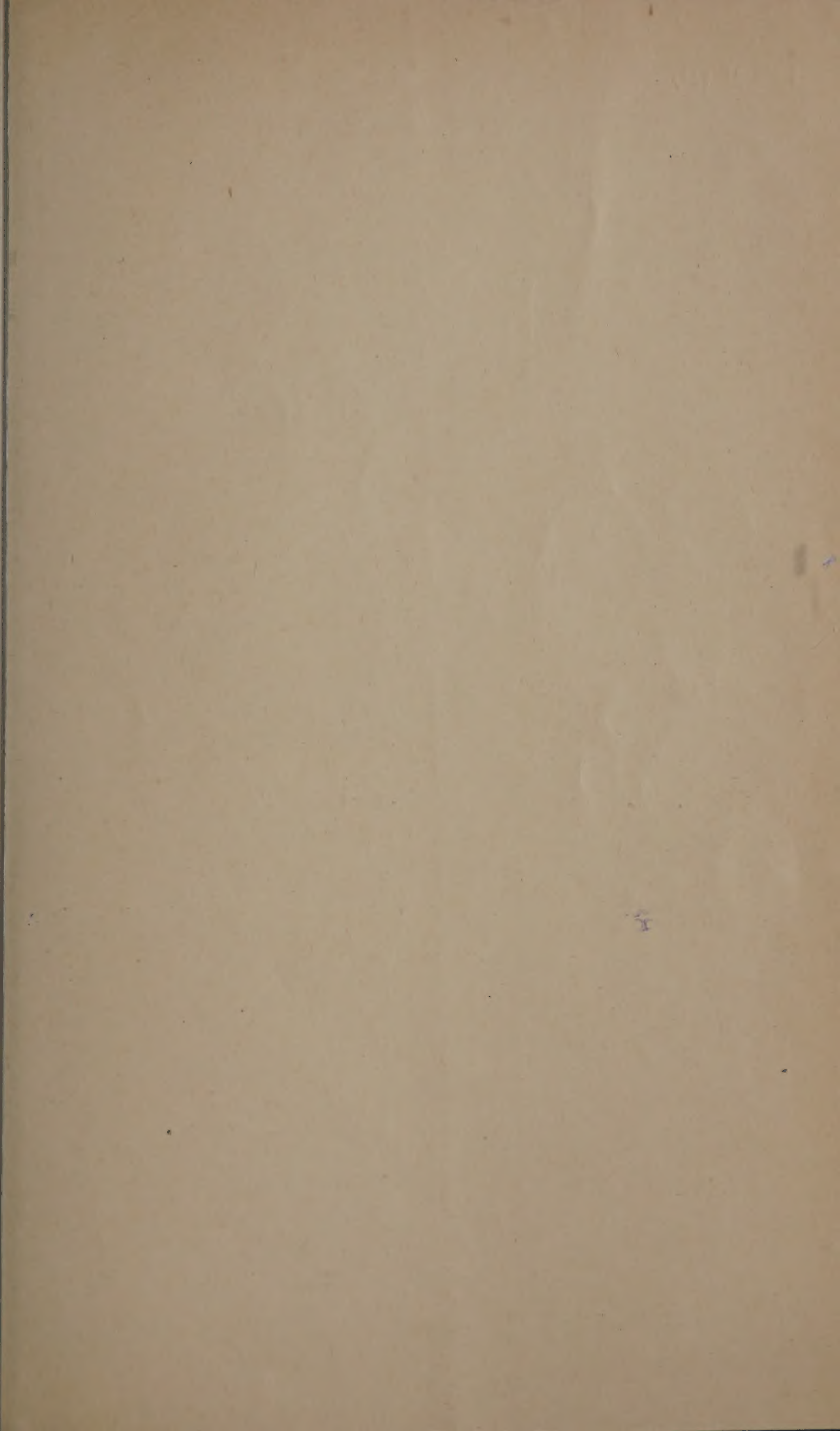
CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR



Цена 15 руб.